

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**BIONANOCOMPÓSITOS A BASE DE CARRAGENINA-K Y  
QUITOSANO CON NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS Y  
METÁLICAS**

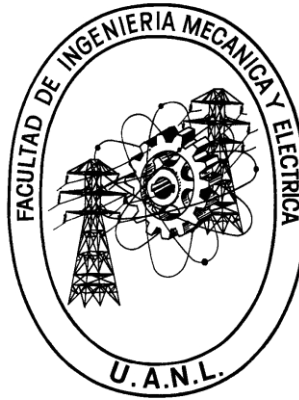
PRESENTA

**M.C. JOSÉ DE JESÚS INFANTE RIVERA**

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES

OCTUBRE, 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**BIONANOCOMPÓSITOS A BASE DE CARRAGENINA-K Y  
QUITOSANO CON NANOPARTÍCULAS  
SEMICONDUCTORAS Y METÁLICAS**

PRESENTA

**M.C. JOSÉ DE JESÚS INFANTE RIVERA**

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN,

OCTUBRE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis  
“BIONANOCOMPOSITOS A BASE DE CARRAGENINA-K Y QUITOSANO  
CON NANOPARTICULAS SEMICONDUCTORAS Y METÁLICAS”.  
Realizada por el alumno JOSÉ DE JESÚS INFANTE RIVERA, con número  
de matrícula 0765542, sea aceptada para su defensa como opción al  
grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

\_\_\_\_\_  
Dra. Selene Sepúlveda Guzmán.  
Asesor

\_\_\_\_\_  
Dr. Carlos Guerrero Salazar.  
Co-asesor

\_\_\_\_\_  
Dr. Domingo I. García Gutiérrez  
Revisor

\_\_\_\_\_  
Dra. Amelia Olivas Sarabia.  
Revisor

\_\_\_\_\_  
Dr. Jorge Romero García  
Revisor

Vo.Bo.

\_\_\_\_\_  
Dr. Moisés Hinojosa Rivera.  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L.

Octubre 2013

## Dedicatoria

A mi familia y amigos.



## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estos estudios de Doctorado.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar mis estudios de Doctorado en ésta institución.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente al Laboratorio de Microscopia Electrónica y a la Coordinación de Materiales Avanzados por las facilidades prestadas para la realización del trabajo experimental de éste proyecto.

A las becas Santander por la beca otorgada para la realización de una estancia nacional en el CNYN en Ensenada Baja california.

Al CNYN de la UNAM y a la Dra Amelia Olivas Sarabia por las facilidades prestadas para la realización de caracterización de materiales en sus instalaciones.

Al Dr Rodolfo Cruz Silva del Research Center for Exotic Nanocarbons de la Universidad de Shinshu en Japón por las pruebas de caracterización realizadas en sus instalaciones.

Laboratorio de caracterización del área de Licenciatura en Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por el TGA facilitado para las pruebas de caracterización.

A mis asesores, a mis sinodales por su valioso tiempo empleado en la revisión de éste documento.

A mis compañeros y amigos.

## CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. ANTECEDENTES. ....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y DE SEMICONDUCTORES. ....</b>	<b>5</b>
<b>1.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS .....</b>	<b>9</b>
<b>1.4. BIOPOLÍMEROS.....</b>	<b>10</b>
<b>1.4.1. QUITOSANO .....</b>	<b>11</b>
<b>1.4.2. CARRAGENINA.....</b>	<b>12</b>
<b>1.5. BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....</b>	<b>13</b>
<b>1.6. PREPARACIÓN DE BIONANOCOMPÓSITOS. ....</b>	<b>16</b>
<b>1.6.1. MÉTODO EX-SITU PARA LA OBTENCIÓN DE BIONANOCOMPÓSITOS.....</b>	<b>16</b>
<b>1.6.2. MÉTODO DE PREPARACIÓN IN-SITU DE BIONANOCOMPÓSITOS. ....</b>	<b>17</b>
<b>1.7. ELABORACIÓN DE LOS BIONANOCOMPÓSITOS .....</b>	<b>19</b>
<b>1.7.1. DISPERSIONES COLOIDALES DE BIONANOCOMPÓSITOS.....</b>	<b>19</b>
<b>• MECANISMOS DE ESTABILIZACIÓN ELECTROSTÁTICA Y ESTÉRICA.....</b>	<b>20</b>
<b>1.7.2. PELÍCULAS DE BIONANOCOMPÓSITOS.....</b>	<b>25</b>
<b>1.7.3. ELECTROHILADO .....</b>	<b>26</b>
<b>2. HIPÓTESIS .....</b>	<b>30</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. OBJETIVO GENERAL .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>31</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. MATERIALES .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA ELABORACIÓN DE BIONANOCOMPÓSITOS. ....</b>	<b>32</b>
<b>4.3. PREPARACIÓN DE DISPERSIONES COLOIDALES DE CARRAGENINA <math>\kappa</math> CON NP METÁLICAS.....</b>	<b>33</b>
<b>4.4. PREPARACIÓN DE DISPERSIONES COLOIDALES DE SEMICONDUCTORES DE ZNO, ZNS Y CDS ESTABILIZADAS CON CARRAGENINA <math>\kappa</math>. ....</b>	<b>35</b>

4.5. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE BIONANOCOMPÓSITOS A BASE DE NANOPARTÍCULAS DE ZNS, CDS Y ZNO Y CARRAGENINA $\kappa$ .....	37
4.6. PREPARACIÓN DE NANOFIBRAS DE QUITOSANO CON NP METÁLICAS. ....	38
4.7. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES .....	41
4.7.1. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS .....	41
• ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS. ....	41
• ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA. ....	42
• ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	42
• ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	43
4.7.2. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA .....	44
• MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM). ....	44
• MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM). ....	44
• MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA .....	46
4.7.3. ANÁLISIS TÉRMICO .....	47
• ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO.....	47
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1. BIONANOCOMPÓSITOS DE CARRAGENINA $\kappa$ CON NP DE PLATA.....	48
5.1.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	48
5.1.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LAS NP DE AG EN CARRAGENINA $\kappa$ . ....	51
5.1.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS DISPERSIONES DE NP DE AG ESTABILIZADAS POR LA CARRAGENINA $\kappa$ .....	54
5.2. BIONANOCOMPÓSITOS DE CARRAGENINA $\kappa$ CON NP DE ORO.....	59
5.2.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	59
5.2.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LAS NP DE AU EN CARRAGENINA. ....	63
5.2.3. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA MEDIANTE XPS DE LAS DISPERSIONES DE NP DE AU ESTABILIZADAS CON CARRAGENINA $\kappa$ . ....	65
5.2.4. MECANISMO DE ESTABILIZACIÓN DE LA CARRAGENINA $\kappa$ Y SUS DIFERENCIAS ENTRE LAS NP DE AG Y AU. ....	70
5.3. BIONANOCOMPÓSITOS DE CARRAGENINA $\kappa$ CON NP SEMICONDUCTORAS. ....	72

5.3.1. EFECTO DE LA CARRAGENINA $\kappa$ EN LA MORFOLÓGICA DE LAS NP SEMICONDUCTORAS. ....	73
5.3.2. MECANISMO. ....	79
5.3.3. PROPIEDADES ÓPTICAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS Y FOTOLUMINISCENCIA. ....	81
5.4. PELÍCULAS DE CARRAGENINA $\kappa$ CON NP SEMICONDUCTORAS, EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS. ....	83
5.4.1. PELÍCULAS DE CARRAGENINA $\kappa$ CON NP SEMICONDUCTORAS, EVALUACIÓN DE PROPIEDADES TÉRMICAS. ....	89
5.4.2. SEGUIMIENTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA.....	91
5.4.3. PELÍCULAS DE BIONANOCOMPÓSITOS CARRAGENINA $\kappa$ VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE ZNS .....	99
5.5. BIONANOCOMPÓSITOS DE NP METÁLICAS EN NANOFIBRAS DE QUITOSANO. ....	106
5.5.1. PREPARACIÓN DE FIBRAS DE QUITOSANO POR ELECTROHILADO .....	106
5.5.2. PREPARACIÓN DEL BIONANOCOMPÓSITO DE QUITOSANO CON NP DE AG. ....	108
5.5.3. ANÁLISIS DEL NANOCOMPÓSITOS DE QUITOSANO CON NANOPARTÍCULAS DE AG POR TEM. ....	109
5.5.4. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS NANOFIBRAS DE QUITOSANO/NP DE AG .....	112
5.5.5. MECANISMO.....	120
6. CONCLUSIONES .....	121
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124
8. ÍNDICE DE TABLAS .....	138
9. APÉNDICE.....	139
10.NOMENCLATURA.....	142

## Resumen

En éste trabajo se reporta la preparación de bionanocompósitos a base de los biopolímeros Carragenina  $\kappa$  y Quitosano con nanopartículas metálicas de plata y oro, y nanopartículas semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS. La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo en todos los casos in-situ en presencia de la Carragenina  $\kappa$ , obteniéndose primeramente las dispersiones coloidales de las nanopartículas metálicas y semiconductoras con propiedades ópticas específicas. Las dispersiones coloidales de nanopartículas semiconductoras se llevaron a evaporación del solvente para la elaboración de películas con propiedades luminiscentes. Por último se prepararon soluciones con el biopolímero Quitosano en presencia del precursor metálico de plata, y mediante el proceso de electrohilado se obtuvieron nanofibras del biopolímero con nanopartículas de Ag generadas in-situ.

La morfología de los bionanocompósitos y de las nanopartículas fue analizada por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Las propiedades ópticas se evaluaron mediante espectroscopia de Uv-Vis y espectroscopia de fotoluminiscencia además de microscopia de fluorescencia donde se evaluó tanto morfología como propiedades ópticas. Mientras la caracterización estructural se llevó a cabo mediante espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) según se requirió. En el caso de los bionanocompósitos con nanopartículas semiconductoras se llevo a cabo un estudio de las propiedades térmicas mediante Análisis térmico gravimétrico. Los resultados muestran bionanocompósitos con propiedades ópticas similares a las nanopartículas metálicas y semiconductoras y con propiedades térmicas mejoradas para los bionanocompósitos de Carragenina  $\kappa$  con nanopartículas semiconductoras. Estos bionanocompósitos presentan potenciales

aplicación como soporte biodegradable de nanopartículas para aplicaciones en catálisis y en aplicaciones ópticas.

## **1. Introducción**

En la actualidad un gran número de investigaciones se han enfocado en incorporar componentes naturales en sus formulaciones. La sustitución de componentes sintéticos, debe ir acompañada de la mejora en propiedades mecánicas, térmicas o propiedades funcionales. Entre las causas de éste creciente interés en la investigación de materiales con componentes naturales se encuentra el constante incremento en regulaciones ambientales, los materiales amigables con el medio ambiente se han localizado a la cabeza de muchas investigaciones. Por lo tanto los términos de renovable, reusable, biodegradable y biocompatible se han hecho de gran valor, e incluso van en algunos pocos casos por encima de factores económicos. Una de las áreas de mayor interés es en el desarrollo de nuevos materiales funcionales a base de biomateriales.

Para esto se han desarrollado diversas técnicas en donde la incorporación de una segunda fase funcional provee de nuevas propiedades y características a los biomateriales incrementando su campo de aplicación. Esto ha dado lugar al desarrollo de los bionanocompuestos, los cuales como su nombre lo indica, son materiales compuestos a base de un biomaterial y una partícula con al menos una dimensión característica en nanómetros. Desde el desarrollo de la nanotecnología ha habido un constante interés en el estudio de las propiedades de las nanopartículas, su manejo e integración en sistemas para su aplicación. Las nanopartículas metálicas de Au y Ag han sido de las más estudiadas y se ha encontrado que sus propiedades físicas y químicas están íntimamente ligadas a las características morfológicas. Durante la última década ha sido posible el desarrollo de materiales con novedosas propiedades ópticas que pueden ser utilizados como sensores<sup>1</sup>. Otras de las propiedades encontradas son materiales altamente activos en reacciones

catalíticas y de inhibición de actividad bacterial y microbial<sup>2</sup>. Sin embargo, para la integración de estos materiales en dispositivos o en sistemas que permitan su aplicación es necesario que estén en un medio biocompatible y que además no modifique las propiedades físicas de las nanopartículas. Otras de las nanopartículas que han recibido gran atención son las partículas a base de semiconductores. Sus aplicaciones abarcan desde su uso como biomarcadores hasta en la preparación de celdas fotovoltaicas. Muchas de estas nanopartículas están formadas por metales tóxicos y para evitar su liberación requieren de un recubrimiento que estabilice la superficie sin modificar las propiedades ópticas. En éste trabajo de tesis se propone utilizar los Biopolímeros de Carragenina  $\kappa$  y Quitosano como soportes y estabilizadores superficiales de nanopartículas metálicas (Au y Ag) y además de nanopartículas de semiconductores (ZnO, ZnS y CdS).



### **1.1. Antecedentes.**

### **1.2. Nanopartículas metálicas y de semiconductores.**

Durante los últimos años el desarrollo de las nanopartículas (Np) en general ha recibido mucha atención debido a las diferentes propiedades que presentan cuando se encuentran dentro de la escala nanométrica ( $<100$  nm). La reducción de tamaño a escala nanométrica involucra un aumento casi exponencial en el área superficial de las partículas y en cambios en las propiedades de los materiales los cuales están ligados a la estructura atómica<sup>3</sup>. Esto ha llevado al estudio de la relación propiedades-estructura de las Np, así como a la búsqueda de la incorporación de ellas en los dispositivos para las nuevas áreas de aplicación<sup>4</sup>.

De entre los elementos metálicos interesantes se encuentran la plata y el oro; estos han sido utilizados dada su alta resistencia a las condiciones de oxidación del planeta como elementos decorativos o moneda. Otra aplicación es como componente de piezas electrónicas dada su alta conductividad. Por otro lado, la plata iónica se emplea en el área fotográfica pero su consumo ha ido decayendo dado el incremento de las tecnologías digitales.

La presencia de electrones libres en la superficie de las Np se determina mediante la absorción de la luz visible, ocasionando una oscilación o movimiento continuo de los electrones en dicha superficie. La absorción de los fotones de la luz visible depende de entre varios factores del tamaño de las Np el cual oscila de unos pocos nanómetros hasta aproximadamente 100 nanómetros (nm), así como también de la forma y del tipo de materiales que rodean la superficie de la Np. Dicho comportamiento se le denomina Resonancia de Plasmón Superficie (RPS)<sup>5</sup> se presenta en la Figura 1.

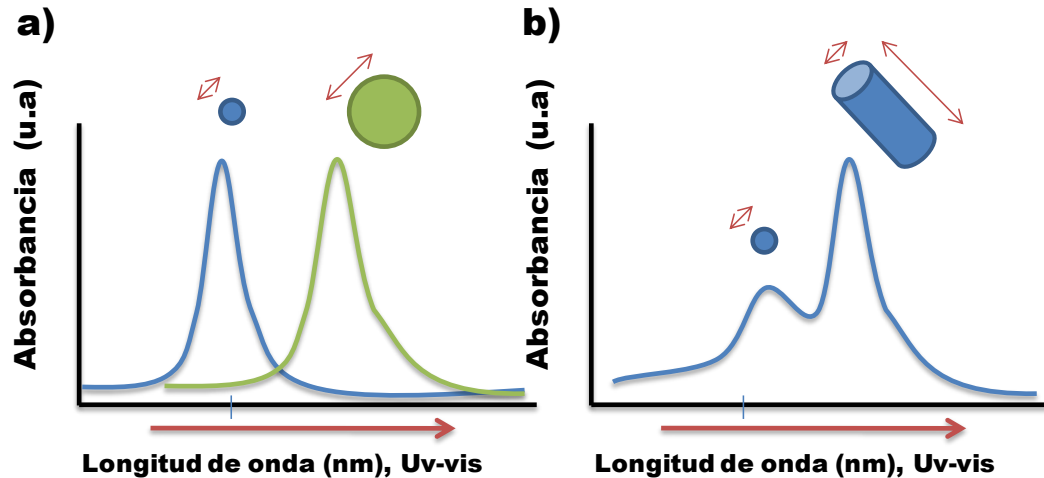


Figura 1. Representación de las bandas de absorción de Uv-Vis que corresponden a la Resonancia del Plasmón de Superficie, a) Efecto del tamaño de las Np. b) Efecto de la forma de las Np.

Dentro de la Nanotecnología otra rama que se ha estudiado fuertemente se relaciona con las Np semiconductoras. Los semiconductores son materiales que permiten el flujo de electrones solamente después de la aplicación de una energía específica, determinada por las propiedades del semiconductor por la temperatura o por impurezas presentes en el material. De las propiedades más importantes de los semiconductores se encuentra la llamada Banda Prohibida o Band Gap (BG) por su nombre en inglés, la cual es la diferencia de energía del punto más bajo de conducción (llamado borde de banda de conducción) y el punto más alto de el nivel de valencia (llamado borde de banda de valencia), la cual se ilustra en la Figura 2.

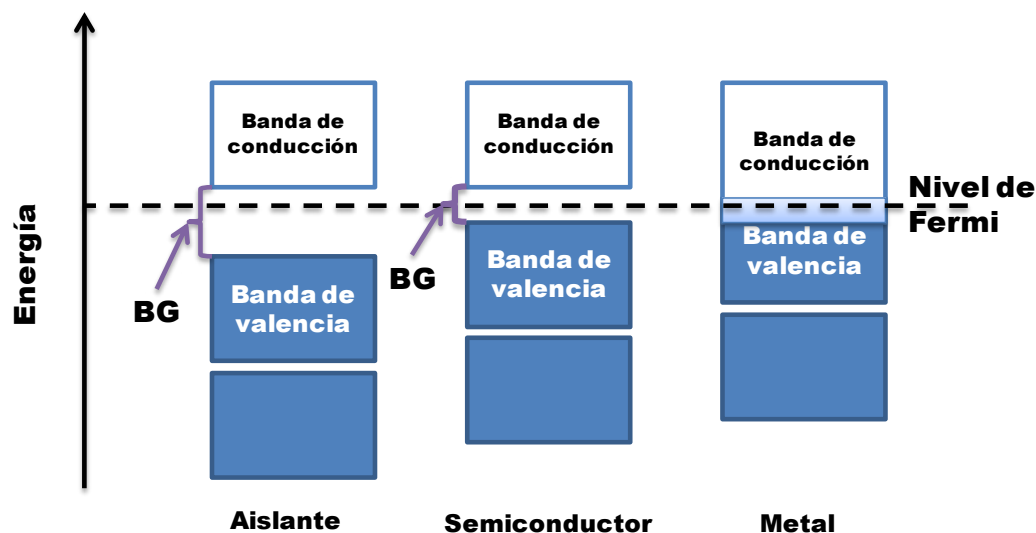


Figura 2. Esquema de la teoría de bandas de energía para un aislante, semiconductor y metal.

Existen dos tipos de BG, el directo donde el par electrón-hueco están alineados es decir el electrón excitado mediante algún mecanismo de energía pasa directamente de la banda de valencia a la banda de conducción, en el indirecto, el camino es un poco mas tortuoso el electrón pasa de la banda de valencia al límite inferior de la banda de conducción pero aun tiene que recorrer un camino adicional para alcanzar el limite real de la banda de conducción, éste camino adicional es de baja energía y se da mediante vibración de la red cristalina (fonones) <sup>6</sup>, ver Figura 3.

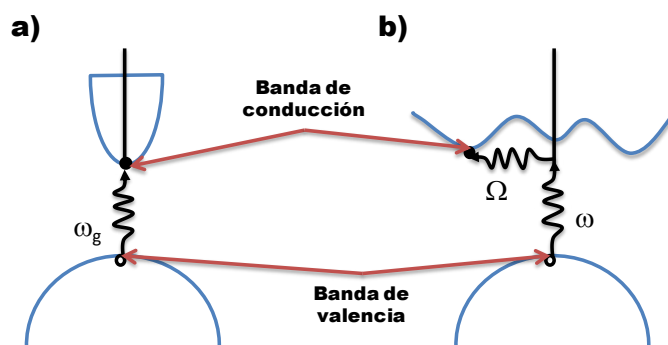


Figura 3. Tipos de Banda Prohibida, a) directo b) indirecto.

La banda prohibida de los semiconductores es más o menos constante a temperatura ambiente, una reducción del tamaño de los materiales provoca un cambio en la banda prohibida siendo ésta más grande conforme disminuye el tamaño de la Np, aproximadamente a partir de los 100nm. La relación electrón-hueco también llamada portador de carga o excitón se encuentra separada por una distancia (llamada radio de Bohr) mínima comparado con el numero de iones o moléculas que conforman el material, conforme se reduce el tamaño de la partícula ésta distancia se vuelve importante ya que los excitones se encuentran ahora limitados por un espacio o volumen y comienza el comportamiento llamado confinamiento cuántico, un resultado de éste efecto es el cambio en las propiedades físicas, químicas y principalmente ópticas presentándose absorción hacia menores longitudes de onda a medida que el tamaño se reduce<sup>7</sup>, razón por la cual las Np de semiconductores han recibido mucha atención durante los últimos años. Lo anterior se encuentra representando en la Figura 4.

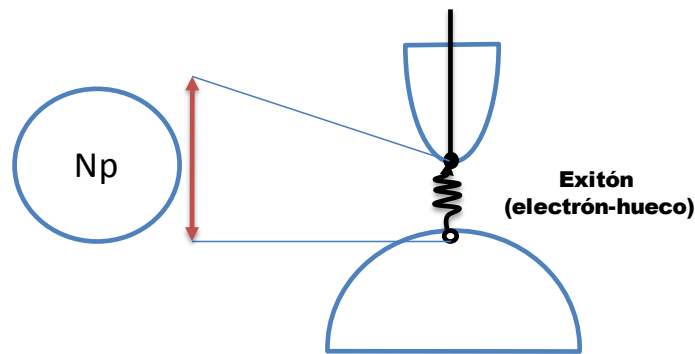


Figura 4. Relación Exitón o par electrón-hueco con la Np.

### 1.3. Síntesis de nanopartículas

La síntesis de Np puede llevarse a cabo mediante dos métodos generales de “arriba hacia abajo” (top-down) y de abajo hacia arriba (bottom-up). En la Figura 5 se ejemplifica en qué consiste ambas técnicas donde básicamente la técnica Top-down se refiere a la obtención de Np a partir del material en dimensiones macroscópicas, mediante el uso de una fuente de alta energía se disminuye el tamaño hasta alcanzar las dimensiones nanométricas. Zamiri y colaboradores<sup>8</sup> obtuvieron Np de ZnO de alrededor de 15 nm con una distribución cerrada, mediante la técnica de ablación laser donde, un láser de tipo Nd:YAG incide sobre una lámina de ZnO inmersa en una solución de almidón, el cual actúa como estabilizador una vez formada las Np de ZnO. La técnica bottom-up se refiere a los métodos de obtención en donde las Np son generadas a partir del ensamble de átomos o moléculas hasta alcanzar las dimensiones nanométricas. Sreeja y colaboradores<sup>9</sup> obtuvieron Np de ZnO de forma esférica con tamaños de alrededor de los 6nm, a partir de la precipitación en una solución de acetato de zinc en agua e hidróxido de sodio en solución alcohólica adicionando posteriormente la mezcla en una solución de polimetilmetacrilato (PMMA) para la elaboración final de una película de PMMA con Np de ZnO.

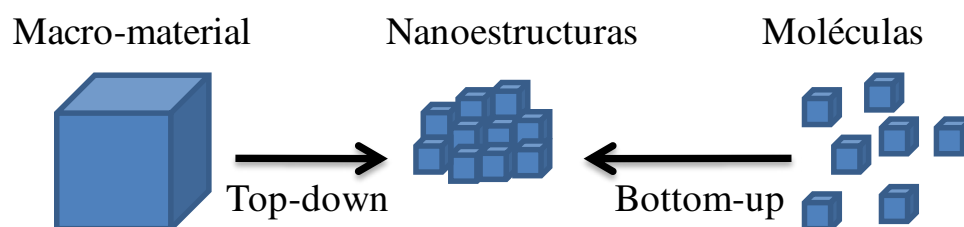


Figura 5. Esquema de las técnicas de obtención de Np; Top-down y Bottom-up.

Las Np presentan una alta área superficial y por lo tanto una alta energía superficial, lo que hace que tiendan a cambiar su morfología. Diversos métodos se han desarrollado para controlar el tamaño y la forma de las Np

y dentro de los más destacados es el depositarlas en medios confinados o recubrirlas con una segunda fase. Esto ha llevado al desarrollo de nuevos materiales funcionales ya que la segunda fase le provee nuevas características. Se han explorado diversos materiales tales como surfactantes<sup>10</sup>, materiales inorgánicos<sup>11</sup> y polímeros<sup>12</sup> entre otros. Sin embargo, ha habido un interés especial en el uso de moléculas con características biocompatibles y biodegradables debido a las propiedades que le confiere al nanocompósito final. Esto ha abierto la posibilidad de fabricar dispositivos a base de Np con potenciales aplicaciones en el área biomédica. Los Biopolímeros son las moléculas que se destacan debido a su bajo costo y origen renovable.

#### **1.4. Biopolímeros**

Los biopolímeros son materiales biocompatible, atóxicos al medio ambiente, y de origen natural o modificados químicamente. Estos últimos presentan la ventaja que pueden biodegradables y normalmente provienen de fuentes renovables. Los biopolímeros naturales más empleados son las proteínas con cadenas de aminoácidos como monómeros, de entre los cuales la seda es su principal exponente, y los polisacáridos con cadenas de glucosa como monómero de entre los principales polisacáridos se encuentran el algodón, la Celulosa, el Quitosano, y la Carragenina.

Los biopolímeros han sido mezclados en distintas formulaciones, ya sea para mejorar sus propiedades mecánicas, su habilidad en el procesamiento o simplemente para mejorar algunas propiedades físicas. Entre las aplicaciones más comunes se encuentran como materiales acarreadores de sustancias en la industria farmacéutica, estabilizador en la industria alimenticia para la elaboración de alimentos lácteos, quelatante para la industria ambiental en el filtrado de aguas con altos contenidos de

metales pesados, etc. Los polisacáridos presentan ventaja en las aplicaciones dado que son de un relativo bajo costo, debido a su origen de fuentes renovables y actualmente son de gran uso a escala industrial.<sup>13 14</sup>

#### 1.4.1. Quitosano

El quitosano proviene de la quitina extraída de los crustáceos la cual posee una estructura compuesta por dos unidades la N-acetil D-glucosamina y la glucosamina (Figura 6), la cual favorecerá la solubilidad en ácidos orgánicos como el ácido fórmico, ácido acético y ácido trifluoroacético. Se ha encontrado que la Quitina y su derivado el quitosano poseen actividad antibacterial y antitumoral, empleándose en la industria cosmética y en la fabricación de materiales en biomedicina. Químicamente es más reactivo el quitosano que la quitina dada la presencia de el grupo amino primario distribuido en la cadena. Posee además, una estructura cristalina, la cual es llamada tendón quitosano que es básicamente un arreglo de doble hélice, formado por los puentes de hidrogeno. Otra característica química del quitosano es que forma sales con ácidos orgánicos debido a la presencia de los grupos amino primario.

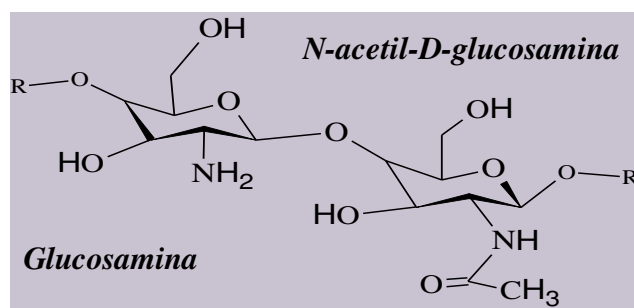


Figura 6. Estructura química del quitosano.

### 1.4.2. Carragenina

La carragenina es un polisacárido que se extrae de las algas marinas rojas de la clase radoficeas, es una mezcla de varios ésteres de sulfato potasio, sodio, calcio, magnesio y amonio. Es un copolímero compuesto de unidades galactosa y 3,6 anhidro D-galactosa<sup>15</sup>, se presentan 3 estructuras dependiendo del grado de sulfatación (Figura 7).

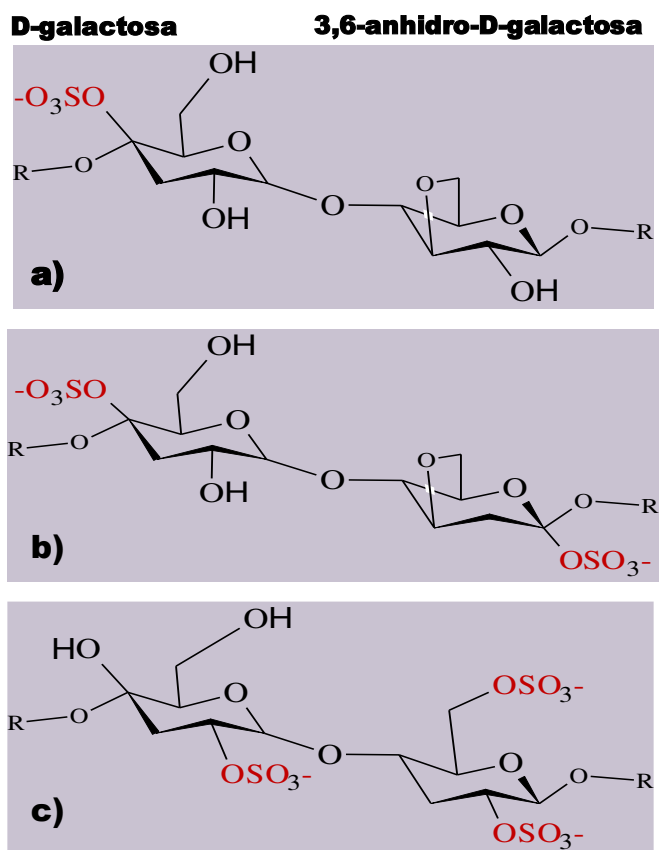


Figura 7. Estructura química de la carragenina a) kappa  $\kappa$  b) iota  $\iota$  c) lambda  $\lambda$ .

La carragenina  $\lambda$  es soluble en agua neutra pero requiere de una temperatura de más de 60°C para disolución completa, las estructuras  $\iota$  y  $\kappa$  forman hidrogeles con el agua siendo más rígidos los formados por la



estructura tipo  $\kappa$ , ésta propiedad es ampliamente aprovechada en la industria farmacéutica y alimenticia. Por el contrario la estructura  $\lambda$  no forma geles dado el alto contenido de sulfato. El proceso de cristalización en la carragenina es muy similar al del quitosano, ocurre mediante la formación de estructuras de doble hélice a través de puentes de hidrógeno y la agregación subsecuente de las hélices. Este proceso es termorreversible y puede ser promovido por cationes monovalentes como el potasio, lo que lo hace adecuado para aplicaciones como en el suministro de fármacos.

### **1.5. Bionanocompuestos poliméricos**

Los bionanocompuestos son compuestos de dos o más componentes en donde se combinan las propiedades de un biomaterial y de nanoestructuras. Ésta ha sido una alternativa exitosa para la generación de nuevos materiales, donde las propiedades se pueden mejorar o incluso presentan nuevos comportamientos, todo en relación a la interacción de los componentes.

Los biopolímeros naturales presenta acomodos tridimensionales y/o estructuras complejas ya sea en solución o en estado sólido lo cual permite su aplicación en el campo de la Nanotecnología. La preparación de sistemas a escala nanométrica requiere de la disminución de la energía superficial de las Np ya sea por confinamiento en contenedores muy pequeñas o por interacción de los materiales con las Np.

Una clase de bionanocompuestos son aquellos compuestos de polímeros naturales y de partículas a escala nanométrica en al menos una de sus dimensiones y pudiendo ser éstas orgánicas o inorgánicas. Las Np

orgánicas son principalmente fármacos de liberación controlada y las Np inorgánicas pueden ser metálicas o semiconductoras.

Algunos de los primeros trabajos en la elaboración de bionanocompuestos con carragenina conteniendo partículas inorgánicas fueron los desarrollados por Jones y colaboradores<sup>16</sup> quienes precipitaron Np de hidróxido ferroso en carragenina y celulosa sulfatada. El proceso se realizó mediante un cambio de pH alcalino a ácido, llamada Mineralización. El resultado final fue Np de alrededor de 10 nm siendo más eficiente la carragenina, debido a que durante el proceso de mineralización la carragenina entrecruzó con los iones metálicos y al precipitar las Np de hidróxido ferroso estas quedaron atrapadas entre las láminas del biopolímero.

En un segundo trabajo, Jones y colaboradores<sup>17</sup> extienden la exploración del proceso de mineralización a la preparación de Np de hidróxido de cobalto y níquel. En el caso del hidróxido de níquel el comportamiento es similar al hidróxido ferroso. Para el hidróxido de cobalto se experimenta un crecimiento y precipitación de partículas mostrando una menor capacidad de la carragenina como estabilizador.

De entre los desarrollos de bionanocompuestos destaca el trabajo de Darder y colaboradores<sup>18</sup> en el cual se elaboraron materiales compuestos a base de los biopolímeros naturales de alginato, pectina, carragenina, y goma de xantato, intercalados en un hidróxido de doble capa,  $[Zn_2Al]Cl$  con el fin de obtener materiales para el ensayo de iones calcio en el área de diagnóstico clínico análisis de alimentos y control de calidad de agua. Los hidróxidos de doble capa forman estructuras tridimensionales poco compactas, al adicionar el biopolímero éste se intercala entre las láminas de los hidróxidos formando estructuras alineadas y compactas. Los bionanocompuestos finales presentaron un desplazamiento de la temperatura de descomposición a un valor mayor, indicativo de una

interacción entre los materiales. En relación a las propiedades de censado, los bionanocompuestos a base de i-carragenina y alginato presentaron una mayor actividad comparado contra los productos actuales.

Mathew y colaboradores<sup>19</sup> reportaron la preparación de un bionanocompuesto a base de carboximetilcelulosa entrecruzada con ácido fólico como soporte del medicamento 5-FU contra el cáncer. Incluyeron además Np de ZnS, dopadas con manganeso. El material final presentó una eficiencia de suministro de droga del 92% y fue monitoreado mediante microscopia de fluorescencia dada la presencia de Np de ZnS, siendo eficiente en mantener un flujo continuo de medicamento durante 12 días.

Una parte importante en el tratamiento de la diabetes es el censado a tiempo de los niveles de azúcar en la sangre, Zhang y colaboradores<sup>20</sup> hicieron una revisión de los desarrollos de bionanocompuestos para dicha aplicación. Encontraron que, dentro de los avances más importantes estaba, el desarrollo de lentes de contacto para medir el nivel de glucosa por medio de la intercalación de dos estructuras proteínicas llamadas FRET en Np de óxido de silicio (55 nm). La particularidad de dichas estructuras FRET es de interactuar con la glucosa presentándose un cambio de color al aumentar la concentración de glucosa el cual puede ser medido en tiempo real mediante un dispositivo óptico.

.

## **1.6. Preparación de bionanocompuestos.**

Los bionanocompuestos pueden ser preparados siguiendo dos métodos generales, el método ex-situ y el método in-situ.

### **1.6.1. Método Ex-situ para la obtención de bionanocompuestos**

En el método ex-situ, los nanocompuestos se obtienen mediante la integración de los materiales en diferentes etapas. La primera de ellas consiste en la preparación de las nanoestructuras y la segunda en su integración a la matriz polimérica. Entre las técnicas de integración se encuentran la de fundido donde el polímero se lleva a la temperatura de fusión y mediante mezclado intensivo se adicionan las Np. Esta técnica requiere de la modificación del biopolímero y la incorporación de solventes para lograr el estado fundido del biopolímero el cual no funde en su estado natural<sup>21</sup>. Una de las desventajas de éste tipo de método es que el producto final puede presentar aglomeración y mala distribución de las Np. La técnica de integración de las Np durante el proceso de polimerización mejora grandemente su dispersión, previene la aglomeración de las Np y presenta la ventaja de que se pueden lograr productos entrecruzados de polímero-Np. Otra técnica de integración es mediante la disolución del polímero en algún solvente y posterior adición de Np. El proceso depende de la solubilidad del polímero y que las Np sean dispersables en el mismo medio. Una vez que se lleve a cabo el mezclado, la remoción completa del solvente mediante procedimientos adicionales se encuentran entre las principales desventajas del método<sup>22</sup>.

Como se mencionó anteriormente el principal problema que se presenta en la técnica ex-situ es la natural tendencia de las Np a agregarse durante el proceso de dispersado en la matriz polimérica. La dispersión puede ser

realizada en medio líquido o sólido mediante métodos mecánico químicos pero el éxito de estos métodos es limitado. Otra forma de realizar el mezclado ex-situ de las Np con el polímero es mediante la modificación superficial de las Np previamente seguido de la integración en el polímero. Este tratamiento, no solo disminuye la interacción entre las partículas sino que favorece la dispersión de las mismas en el polímero. Sin embargo, el costo y la simplicidad de la técnica ex-situ (de las principales ventajas) se ven afectadas por estos tratamientos adicionales. En el trabajo de Segala y colaboradores<sup>23</sup> incorporan mediante el método ex-situ Np de ZnO preparadas en solución coloidal a un copolímero en solución. Después de la evaporación del solvente, se obtuvo una película del compuesto y la compararon contra otra película preparada por la técnica in-situ. El material final presentó una mala dispersión de las Np en la técnica ex-situ; se observaron zonas de alto contenido de aglomerados mediante las técnicas de caracterización de microscopia electrónica. Una representación general de la técnica ex-situ se presenta en la Figura 8.

### Ex-situ

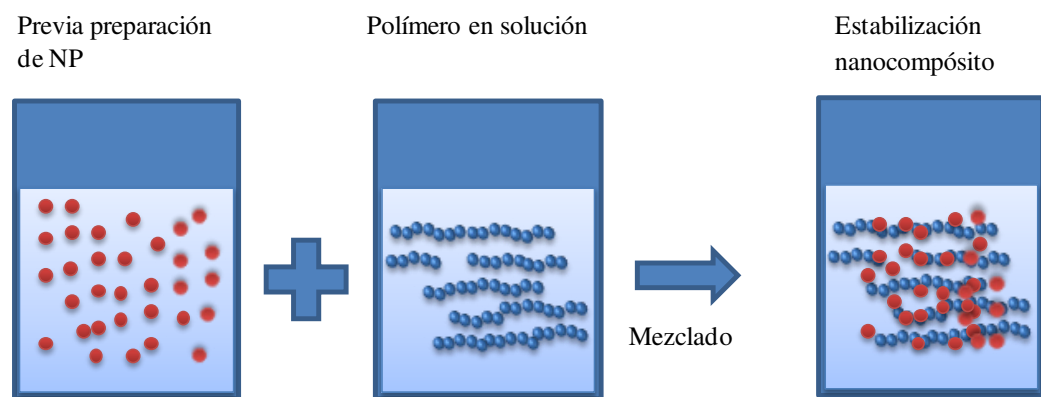


Figura 8. Esquema de preparación y subsecuente estabilización de Np técnica ex-situ.

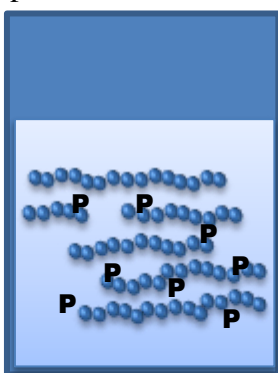
### 1.6.2. Método de preparación In-situ de bionanocompuestos.

Algunos de los problemas que se observan durante en la preparación de bionanocompósitos por el método ex-situ, pueden ser solucionados mediante el uso del método in-situ. Este método tiene como característica que uno de los dos componentes es formado en presencia del otro. Es decir, que las Np sean sintetizadas y posteriormente se lleve a cabo una reacción de polimerización que recubra y contenga las Np. Esto da lugar a la formación de Np denominadas núcleo-coraza que presentan como característica menor aglomeración y mayor dispersión en la matriz polimérica. Empleando el poli-N-isopropilacrilamida (PNIPAM), Raula y colaboradores<sup>24</sup> realizaron la síntesis del polímero en presencia de Np de oro previamente estabilizadas en una solución del monómero precursor, donde el mecanismo de estabilización de las Np es mediante la formación de enlaces químicos, el resultado es la obtención de Np de oro enlazadas químicamente con el PNIPA polímero termosensible.

Otra alternativa del método in-situ es la síntesis de las nanoestructuras dentro de la matriz polimérica. En éste caso, el polímero funciona como una especie de micro-reactor. Las Np son sintetizadas dentro del polímero a partir de los precursores que interaccionan con los grupos funcionales de matriz polimérica. Este proceso está ganando mucha popularidad dadas sus ventajas entre las cuales está el control de la morfología, dado que se realiza con relativa facilidad. Además, previene la aglomeración y la activación de los mecanismos de crecimiento de partículas el cual es uno de los principales retos en la obtención de Np por métodos tradicionales. Yang y colaboradores<sup>25</sup> prepararon Np de CdS mediante método hidrotermal utilizando Celulosa como matriz polimérica, tiourea como precursor del sulfuro y etanol como medio de reacción. Finalmente obtuvieron Np de CdS 30 nm depositadas sobre la superficie de las fibras de celulosa. .

## In-situ

Precursor de NP (P)  
adicionado a  
polímero en solución



Precipitación

Estabilización  
nanocompuesto

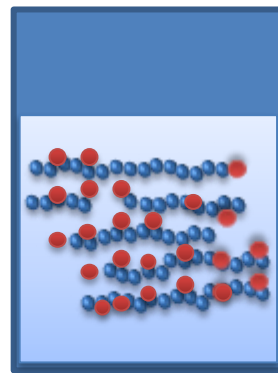


Figura 9. Esquema de precipitación y estabilización de Np técnica in-situ.

### 1.7. Elaboración de los bionanocompuestos

Ambas técnicas in-situ y ex-situ son empleadas para la elaboración de compuestos polímero/Np empleándose ambas técnicas en la elaboración de materiales bionanocompuestos, la cual involucra la estabilización de las Np en diversos medios, de entre los principales medios se encuentran las dispersiones coloidales, películas y fibras.

#### 1.7.1. Dispersiones coloidales de bionanocompuestos

Una dispersión coloidal es un sistema formado por dos fases, una continua o medio, y una segunda fase dispersa. Esta última, dependiendo del medio, puede ser sólida, líquida o gas. Las dispersiones coloidales de Np son aquellas donde el medio continuo es un líquido y la fase dispersa son las Np. Un esquema general de las dispersiones coloidales estables de las Np se presenta en la Figura 10. La estabilidad de las dispersiones coloidales es de gran importancia y está gobernada por el total de

interacciones entre las partículas, como las de Van der Waals, electrostáticas, repulsiones estéricas y estructurales, todas estas interacciones pueden conducir a la agregación y sedimentación.

### Dispersión coloidal

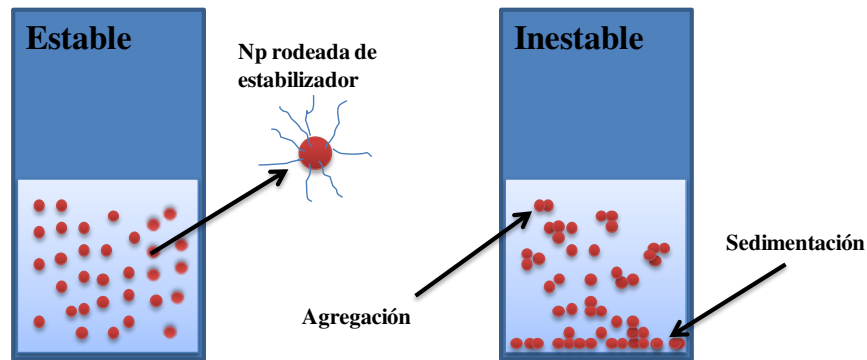


Figura 10. Estabilidad de las dispersiones coloidales.

La estabilización de las dispersiones se logra mediante la adición de fuerzas repulsivas entre partículas ya sea de tipo electrostático o estérico. Las dispersiones coloidales son empleadas en un amplio rango de aplicaciones incluyendo pintura, recubrimientos y en la industria farmacéutica.

- **Mecanismos de estabilización electrostática y estérica.**

**Estabilización Electrostática.** Cuando un sólido es sumergido en una solución electrolítica desarrollará una carga superficial (Densidad de Carga) a través de diversos mecanismos tales como, absorción de iones, disociación por especies cargadas, sustitución isomórfica de iones, acumulación de electrones en la superficie, y/o adsorción física de especies cargadas sobre la superficie. Una vez que la densidad de carga se establece en la superficie, se segregarán las especies cargadas positiva o negativamente formándose una capa de carga eléctrica estable. La formación de la doble capa tiene un radio determinado y desaparece en función de la distancia de la superficie de la partícula hasta llegar a una



región en la solución donde la distribución de los iones es aleatoria (Figura 11). La región de la doble capa estable es aquella donde se distribuyen una alta concentración de iones en función al tipo de carga, posteriormente, al alejarse de la superficie, aparece la región de la doble capa difusa o capa Helmholtz. Finalmente se alcanza la región en donde la concentración de iones disminuye y su orden desaparece.

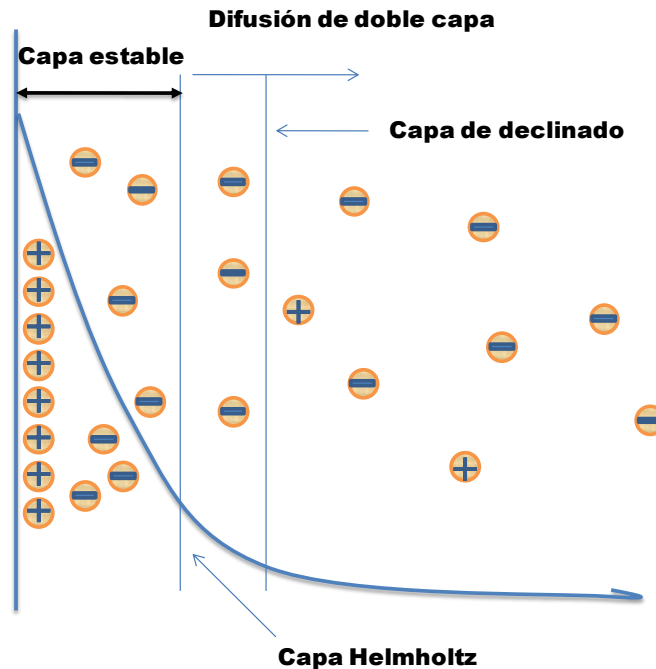


Figura 11. Ilustración esquemática de la distribución de cargas en la superficie de la partícula cuando se encuentra en un medio electrolítico.

La formación de una capa con una carga eléctrica definida es lo que origina la estabilización electrostática (Figura 12), debido a la fuerza de repulsión que se genera en partículas con carga del mismo tipo. Sin embargo, las partículas en la escala micro o nanométrica, muestran fuerzas de atracción de van der Waals y movimiento browniano. La atracción de Van der Waals es una fuerza débil la cual es significativa solo a distancias muy pequeñas entre las partículas, y el movimiento Browniano es el causante de que las partículas se mantengan en estado coloidal todo el tiempo, ambas fuerzas contribuyen a la aglomeración de

las partículas. Por lo tanto, la estabilización electrostática de las partículas va a ocurrir cuando la fuerza de repulsión electrostática sea mayor que la fuerza de atracción de Van Der Waals.

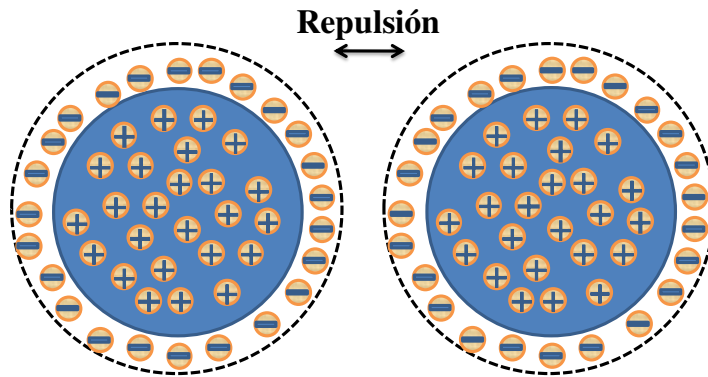


Figura 12. Estabilización electrostática suma de Van der Waals y carga electrostática de la partícula.

Las dispersiones coloidales estabilizadas mediante repulsión electrostática se ven afectadas por variaciones de pH, fuerza iónica del medio y por la presencia de iones adicionales.

**Estabilización Estérica.** Es un método muy usado de estabilización coloidal, también llamada estabilización polimérica. En éste tipo de estabilización durante la síntesis de las Np moléculas orgánicas de gran tamaño (surfactantes, polímeros o moléculas biológicas) se adsorben sobre la superficie de las Np. Este mecanismo resulta en una difusión limitada de las especies en crecimiento controlando el tamaño y la morfología de las Np, además evita la aglomeración de las mismas ya que actúa como una barrera física. Existen dos tipos de adsorción polimérica sobre la superficie ya sea a través de la formación de un enlace, Figura 13a, o mediante la interacción electrostática o dipolo-dipolo, Figura 13b. La interacción puede ser formando uniones entre el polímero y la Np de carácter fuerte donde el polímero queda anclado o débiles como una absorción física. Las principales ventajas es que las dispersiones son siempre redispersables, se puede lograr una alta concentración de

partículas y es útil para sistemas de múltiples fases. Adicionalmente ofrece amplias ventajas en la síntesis de Np debido a que se ha demostrado produce una muy cerrada distribución de tamaños.

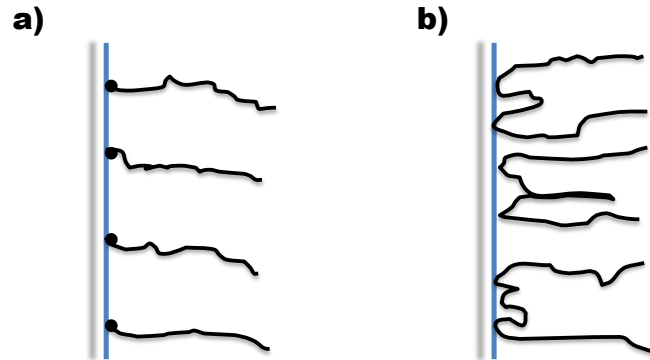


Figura 13. Estabilización estérica a) formación de un enlace entre la molécula polimérica y la superficie de las Np b) interacción débil con polímero absorbido.

El polímero genera una capa con las Np y éste actúa como barrera evitando el crecimiento (Figura 14), resultando en una difusión limitada y en un lento crecimiento del núcleo, finalmente la distribución de tamaño de partícula es muy cerrada.

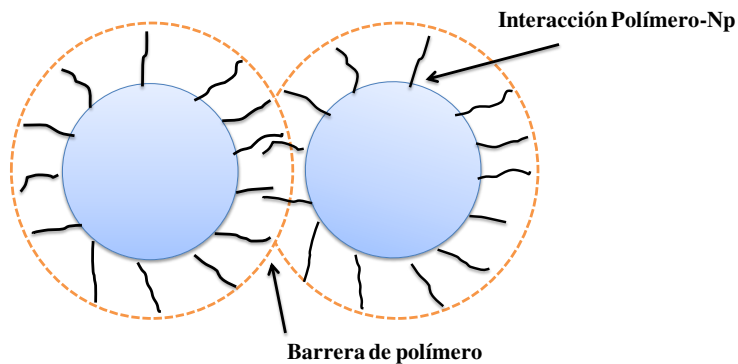


Figura 14. Capa protectora en la superficie de las Np.

**Estabilización Electroestérica.** Existe un tercer tipo de estabilización el cual involucra la combinación de ambas estabilizaciones, electroestática y

estérica llamada, Electroestérica. La estabilización es una mezcla de ambos mecanismos, donde el polímero atrapa las Np con carga superficial y las mantiene entre sus capas posteriormente el potencial eléctrico adyacente a las partículas las mantiene entre las capas contribuyendo a prevenir la aglomeración entre partículas. En la Figura 15a se presenta un ejemplo donde una partícula con carga negativa se rodea por el polímero sin carga mediante algún mecanismo de absorción, el polímero rodea a la partícula y la distribución de carga electrostática se mantiene en la frontera partícula-polímero estabilizándose el sistema. Un segundo ejemplo se muestra en Figura 15b donde la partícula no posee carga y ésta se rodea de un polímero con carga electrostática, el polímero nuevamente es absorbido por la partícula y forma una capa con carga negativa que se estabiliza electrostáticamente con el sistema.

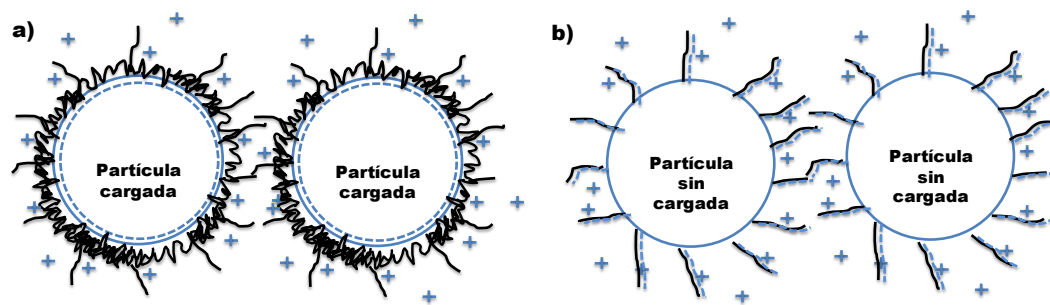


Figura 15. Estabilización electroestérica a) Np con carga negativa, polímero sin carga b) Np libre de carga, polímero con carga eléctrica negativa.

Kemp y colaboradores<sup>26</sup> presentaron el uso de la Heparina y ácido hialurónico como agentes estabilizadores y reductores de las sales de oro y plata formando Np de oro y plata. La heparina empleada contiene grupos sulfatados, y el ácido hialurónico grupos amino primario, ambos de procedencia animal. Obtuvieron Np de 10 nm con una mayor estabilidad en presencia de soluciones electrolíticas, presentando importantes aplicaciones en la rama medico terapéutica como en la de procesos inflamatorios.

Yang y colaboradores<sup>25</sup> prepararon bionanocompuestos con fibras de celulosa, y Np de sulfuro de cadmio mediante un método de precipitación hidrotermal, obteniendo Np con una estructura cristalina hexagonal que presentaron actividad como catalizador de alrededor del 82% en la degradación del colorante naranja de metilo.

Trandafilović y colaboradores<sup>27</sup> presentaron recientemente la preparación de Np de ZnO en alginato, obteniendo Np esféricas de estructura cristalina hexagonal con un tamaño promedio de 5 nm. Los bionanocompuestos presentaron actividad antibacterial con una reducción del 99% de las bacterias *E. coli* en un lapso de 2 horas.

### **1.7.2. Películas de bionanocompuestos**

El desarrollo de películas de polímero puede ser llevado a cabo por una variedad de métodos. Uno de los métodos más simples es mediante el vaciado de una solución polimérica y posterior evaporación del solvente. La razón de evaporación del solvente depende propiamente de la presión de vapor, temperatura, el área de la superficie expuesta y el flujo de aire sobre la superficie. Sin embargo, parte del solvente permanece en la película, alrededor del 2% a temperatura ambiente, por lo cual se requiere bastante tiempo para reducir al mínimo el solvente. Se puede emplear campanas de extracción o estufas de temperatura y presión controlada para la evaporación del solvente.

Luna y colaboradores<sup>28</sup> estudiaron el proceso de preparación de películas de carboximetilcelulosa con Np de ZnS. Las películas presentan características luminiscentes en función de la concentración de las Np de ZnS, las cuales reportan de un tamaño de 3nm, exhibiendo una emisión a una longitud de onda de 445nm para una excitación de 320nm.

Aplicaciones en el área de empaque fueron también estudiadas por Qu, H y colaboradores<sup>29</sup> quienes desarrollaron películas luminiscentes de celulosa mediante la técnica llamada química verde.

### 1.7.3. Electrohilado

La técnica de electrohilado fue patentada por Formhals en 1934, se desarrolló para la fabricación de filamento de polímero mediante fuerzas electroestáticas. Actualmente ésta técnica se emplea para obtener fibras con diámetros dentro de la escala nanométrica y de varias micras de longitud a partir de polímeros en solución o en fundido. El proceso básicamente consiste en hacer pasar a través de una jeringa con aguja una solución polimérica o un polímero fundido, al salir forma una gota la cual inmediatamente se carga mediante la aplicación de una diferencia de potencial con dos electrodos de corriente directa (uno en la aguja y el segundo separado a una distancia en un panel metálico) formando una zona de ordenamiento donde se reduce el diámetro y el solvente se evapora rápidamente obteniéndose un filamento o nanofibra (NF), dicha zona se denomina cono de Taylor, depositándose al final en la superficie del panel obteniéndose una película de nanofibras.

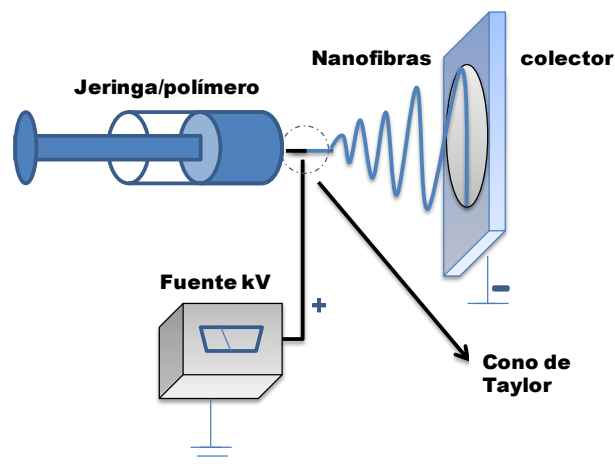


Figura 16. Esquema del proceso de electrohilado.

El proceso de electrohilado está gobernado por tres clases de parámetros generales. Parámetro de solución los que incluyen concentración, viscosidad, peso molecular y tensión superficial. Parámetros de proceso son campo eléctrico, distancia del colector, y alimentación. Tercero y último es el parámetro ambiental tal como humedad y temperatura. Cada uno de estos parámetros afecta la morfología de las nanofibras.

El diámetro de la fibra es afectado directamente por la concentración del polímero conductividad de la solución mientras que el punto de inicio del electrohilado se relaciona con el peso molecular y la viscosidad donde se prefiere altos pesos moleculares para lograr la viscosidad necesaria para que de inicio el electrohilado. La calidad de la fibra es decir libre de defectos como gotas y distribución del tamaño de las fibras se relaciona con diversos parámetros como la tensión superficial, tipo de solvente y alta conductividad.

El voltaje aplicado depende del tipo de polímero solvente etc. y éste contribuye para dar inicio a la formación de la fibra, control de diámetro y longitud de la fibra. Aumento del voltaje incrementa la longitud de la fibra, y reduce el diámetro de ésta si se opera a flujo constante. El flujo de polímero afecta principalmente el diámetro de la fibra. Finalmente la distancia entre el colector y la aguja influye en la formación de gotas de polímero.

Los parámetros ambientales afectan la estabilidad del chorro o jet durante la parte inicial y la morfología de la fibra. Se deben tener en cuenta los parámetros ambientales como temperatura y humedad durante el proceso para identificar el tipo de afectación que se producirá.

La técnica de Electrohilado puede ser escalada a nivel industrial ya que posee repetitividad, es un proceso conveniente y se logra un control de

diámetro de la fibra por lo anterior ha sido de mayor interés. Su desventaja principal es el control del flujo en la salida del polímero ya que presenta cierta inestabilidad inherente al proceso.

En ciertas aplicaciones como en la industria textil<sup>30</sup> en la regeneración de tejidos<sup>31</sup>, etc. Se requiere de estructuras en forma de fibra o nanofibras. La elaboración de nanofibras mediante la técnica de electrohilado es de las más promisorias en estos y muchos otros campos<sup>32</sup> pero es difícil con los polímeros naturales, entre los principales impedimentos para el empleo de dichos polímeros esta la formación de geles mediante puentes de hidrógeno o en otros casos es su baja solubilidad en la mayoría de los solventes.

El problema del electrohilado de los polisacáridos ha sido sorteado por Ohkawa y colaboradores<sup>33</sup>, presentaron el desarrollo de nanofibras de quitosano con el empleo de ácido trifluoroacético. Homayoni y colaboradores<sup>34</sup> realizan el electrohilado con ácido acético concentrado de 70 y 90%. Otra forma de lograr el electrohilado es mediante el empleo de polímeros acarreadores como el presentado por Jing An y colaboradores<sup>35</sup> con el desarrollo de nanofibras de polietileno oxidado (PEO) como polímero acarreador y Np de plata previamente preparadas en una solución de quitosano el producto final presento buena eficiencia como agente antibacterial. Penchev y colaboradores<sup>36</sup> presentan trabajo similar modificando el polisacárido por la carboximetilcelulosa. Zhao y colaboradores<sup>37</sup> retoman el empleo de la carboximetilcelulosa y presentan el electrohilado de una solución que contiene PVA como polímero acarreador. Además, el polisacárido actúa también como agente reductor dada la presencia de grupos hidroxilo.

Lo anterior muestra la importancia del estudio del proceso de preparación de bionanocompuestos a partir de la precipitación de Np metálicas y/o semiconductoras en polisacáridos. La carragenina y el quitosano, dada la



presencia de los grupos funcionales sulfónico y amino primario respectivamente, les confieren propiedades de polielectrolitos catiónico y aniónico incrementado la interacción con las Np metálicas y semiconductoras lográndose con esto un control de la morfología de las Np. Este estudio se centra en sistemas coloidales y el efecto del pH durante la precipitación de las Np metálicas. El efecto del tipo de Np semiconductor en el sistema coloidal y la concentración de las Np semiconductoras en películas elaboradas mediante evaporación de solvente. Parte final del proyecto propuesto es la elaboración de nanofibras de quitosano con Np de plata generadas in-situ durante el Electrohilado.

## **2. Hipótesis**

Los polisacáridos dada su estructura presentan funcionalidad de tipo polielectrólito por tal motivo pueden ser utilizados como estabilizadores electroestéricos en la preparación de bionanocompuestos favoreciendo el control del tamaño y la morfología de Np ya sea metálicas o semiconductoras. El bionanocompuesto resultante combinara las propiedades ópticas de las Np con la biocompatibilidad provista por los polisacáridos.

### **3. Objetivos**

#### **3.1. Objetivo General**

Preparar y caracterizar bionanocompuestos a base de polisacáridos mediante la precipitación in situ de las Np metálicas y semiconductoras.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

Preparar y caracterizar bionanocompuestos de Np metálicas de oro y plata en carragenina  $\kappa$ .

Estudiar el efecto de la carragenina  $\kappa$  sobre la morfología y las propiedades ópticas de las Np metálicas sintetizadas a diferentes condiciones de pH de reacción.

Estudiar el efecto de la carragenina  $\kappa$  sobre la estabilización de las dispersiones coloidales de Ag y Au.

Preparar y caracterizar bionanocompuestos de carragenina  $\kappa$  y Np semiconductoras de ZnO, ZnS, y CdS.

Estudiar el efecto de la carragenina  $\kappa$  sobre la morfología, estructura y las propiedades ópticas de las Np semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS sintetizadas in-situ.

Estudiar el efecto de la concentración de las Np semiconductoras sobre las propiedades ópticas del bionanocompuestos de ZnS/Carragenina  $\kappa$ .

Preparar y caracterizar nanofibras de bionanocompuestos de quitosano con Np de Ag mediante electrohilado.

Estudiar el efecto del método de precipitación in-situ sobre la estructura y propiedades ópticas del bionanocompuestos de quitosano con Np de Ag.

## 4. Parte experimental

### 4.1. Materiales

Durante el desarrollo experimental de la tesis se utilizaron los siguientes materiales. Como matrices biopoliméricas se utilizaron quitosano de medio peso molecular con una pureza de  $\geq 98.0\%$ , y el carragenina tipo  $\kappa$  grado comercial. Para la preparación de los nanocompuestos se utilizaron los siguientes reactivos Borohidruro de Sodio ( $NaBH_4$ ) con una pureza de  $\geq 98.0\%$ , Nitrato de Plata ( $AgNO_3$ ) y ácido tetracloroaurico ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ) ambos con una pureza de  $\geq 98.0\%$ , acetato de zinc ( $Zn(O_2CCH_3)_2$ ), nitrato de cadmio ( $Cd(NO_3)_2$ ) con una pureza de  $\geq 99.9\%$ , hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) e Hidróxido de Potasio ( $KOH$ ) ambos con una pureza de  $\geq 98.0\%$ , sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ) con pureza  $\geq 99.9\%$ , Por último, los solventes utilizados fueron el ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ ), ácido fórmico ( $HCOOH$ ), ácido trifluoroacético ( $CF_3COOH$ ), dimetilsulfóxido (DMSO) y agua desionizada de 18 M $\Omega$  de resistencia. Todos los reactivos fueron provistos por la compañía SIGMA-ALDRICH a excepción del DMSO único provisto por Alfa Aesar.

### 4.2. Procedimiento general para la elaboración de bionanocompuestos.

En el presente trabajo se desarrollaron materiales bionanocompuestos a base de carragenina  $\kappa$  y quitosano de medio peso molecular como biopolímeros estabilizadores de Np metálicas y semiconductoras. Primeramente se desarrollaron sistemas coloidales de Np metálicas de oro y plata en presencia de carragenina  $\kappa$ . Posteriormente se prepararon coloidales de Np semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS

utilizando carragenina  $\kappa$  como estabilizador. Posteriormente se elaboraron películas mediante evaporación del solvente de los sistemas coloidales de Np de ZnO, ZnS y CdS. Por último se elaboraron nanofibras de bionanocompuestos mediante la técnica de electrohilado, para esto se utilizó quitosano de medio peso molecular como estabilizador y se precipitaron Np de plata durante el proceso de electrohilado, usando ácido trifluoroacético como solvente.

#### **4.3. Preparación de dispersiones coloidales de carragenina $\kappa$ con Np metálicas.**

En un procedimiento típico se disuelve 20 mg de carragenina  $\kappa$  en 18 ml de agua desionizada. El pH de la solución fue ajustado a diferentes medios a pH 4 adicionando ácido acético, a pH 7 utilizando el agua desionizada y a pH 11 adicionando KOH. Posteriormente, se adicionó 1 ml de la solución precursora ( $\text{AgNO}_3$  o  $\text{HAuCl}_4$  a 0.2 mM ). La mezcla se agitó y finalmente se adicionó 1 ml de solución reductora de  $\text{NaBH}_4$  al 2 mM. Todo el procedimiento anterior se realizó bajo agitación magnética y se mantuvo en agitación por 2 horas. Las dispersiones coloidales fueron divididas en dos partes y una fue purificada mediante dializado con membrana.

Siguiendo el mismo procedimiento variando las condiciones del medio tales como la concentración de la carragenina y pH de la solución se obtuvieron las soluciones coloidales presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Experimentos realizados para la precipitación de Np.

ID	Experimento	
	<b>carragenina κ 0.1%</b>	<b>pH</b>
<b>1 Ag 4C</b>	AgNO <sub>3</sub> - NaBH <sub>4</sub>	4
<b>2 Ag 7C</b>	AgNO <sub>3</sub> - NaBH <sub>4</sub>	7
<b>3 Ag 11C</b>	AgNO <sub>3</sub> - NaBH <sub>4</sub>	11
<b>4 Au 4C</b>	HAuCl <sub>4</sub> - NaBH <sub>4</sub>	4
<b>5 Au 7C</b>	HAuCl <sub>4</sub> - NaBH <sub>4</sub>	7
<b>6 Au 11C</b>	HAuCl <sub>4</sub> - NaBH <sub>4</sub>	11
	<b>Libre de carragenina κ</b>	<b>pH</b>
<b>7 Ag 4B</b>	AgNO <sub>3</sub> - NaBH <sub>4</sub>	4
<b>8 Ag 7B</b>	AgNO <sub>3</sub> - NaBH <sub>4</sub>	7
<b>9 Ag 11B</b>	AgNO <sub>3</sub> - NaBH <sub>4</sub>	11
<b>10 Au 4B</b>	HAuCl <sub>4</sub> - NaBH <sub>4</sub>	4
<b>11 Au 7B</b>	HAuCl <sub>4</sub> - NaBH <sub>4</sub>	7
<b>12 Au 11B</b>	HAuCl <sub>4</sub> - NaBH <sub>4</sub>	11
<b>13 4B</b>	carragenina κ 0.1%	4
<b>14 7B</b>	carragenina κ 0.1%	7
<b>15 11B</b>	carragenina κ 0.1%	11

#### **4.4. Preparación de dispersiones coloidales de semiconductores de ZnO, ZnS y CdS estabilizadas con carragenina $\kappa$ .**

En un procedimiento típico para la preparación de dispersiones coloidales de Np de semiconductores<sup>9</sup> (ZnS y ZnO) se disolvieron 80 mg de carragenina  $\kappa$  en 10 ml de agua DI, a la solución del polímero se le adicionó el precursor Acetato de Zinc para una concentración final de 4.5 mM. La mezcla se agito por 30 min hasta lograr una solución transparente y se adicionó bajo agitación vigorosa 10 ml de una solución de hidróxido de sodio al 0.2 M para la síntesis de ZnO, mientras que para la síntesis de ZnS se adicionaron 10 ml de una solución de sulfuro de sodio al 0.01M. Para la preparación de las dispersiones coloidales de Np de semiconductores de CdS se disolvieron 80 mg de carragenina en 10 ml de agua DI, se le adicionó el precursor Nitrato de Cadmio para una concentración final de 4.5mM. La precipitación de las Np se realizó mediante la adición de 10 ml de solución de sulfuro de sodio al 0.01 M. La reacción de precipitación duro 2 horas y posteriormente las dispersiones se dializaron mediante diálisis en agua desionizada.

Adicionalmente se prepararon diferentes experimentos siguiendo el mismo procedimiento y se obtuvieron 6 dispersiones las cuales se listan en la Tabla 2.

Tabla 2. Experimentos realizados para la precipitación de Np semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS.

ID	Experimentos			
	Estabilizador carragenina κ 0.8%	Precursor 4.5mM	NaOH 0.2M	Na2S 0.01M
<b>1 ZnO</b>	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 ml	-
<b>2 ZnS</b>	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	10 ml
<b>3 CdS</b>	10 ml	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	10 ml
<b>Agua DI</b>				
<b>4 ZnO</b>	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 ml	-
<b>5 ZnS</b>	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	10 ml
<b>6 CdS</b>	10 ml	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	10 ml
<b>Blanco</b>	10 ml + 10 ml agua DI  (solución de carragenina)			



#### 4.5.Preparación de películas de bionanocompuestos a base de nanopartículas de ZnS, CdS y ZnO y carragenina $\kappa$

Para la elaboración de las películas de Np semiconductoras en carragenina  $\kappa$  se prepararon dispersiones coloidales de Np de semiconductores siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.4. 20 ml de la dispersión coloidal se vaciaron en cajas petri y el solvente se evaporó a una temperatura de 25 °C durante 48 horas. En total se obtuvieron 9 películas de bionanocompuestos y su descripción se presenta en la .

Tabla 3.

Tabla 3. Experimentos realizados para la elaboración de películas de biopolímero con Np semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS.

ID	Experimentos			
	Carragenina $\kappa$ 0.8%	Precursor	NaOH 0.2M	Na <sub>2</sub> S
1 ZnO 4.5	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4.5 mM	10 ml	-
2 ZnO 9.1	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 9.1 mM	10 ml	-
3 ZnS 4.5	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4.5mM		10 ml 0.01M
4 ZnS 9.1	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 9.1 mM		10 ml 0.02M
5ZnS 13.7	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 13.7 mM		10 ml 0.03M
6ZnS 18.2	10 ml	Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 18.2 mM		10 ml 0.04M
7 CdS 4.5	10 ml	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4.5mM		10 ml 0.01M
8 CdS 9.1	10 ml	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 9.1mM		10 ml 0.02M

#### 4.6. Preparación de nanofibras de quitosano con Np metálicas.

Para la obtención de las nanofibras de bionanocompuestos a base de quitosano se utilizó un sistema de electrohilado (Figura 17). El sistema consiste de una bomba de infusión para jeringa marca Syringe Pumps modelo Ne-300, una fuente de voltaje marca GAMMA modelo ES-30P-5W, una jeringa de 0.26mm de diámetro y un panel de aluminio para el depósito de las nanofibras.

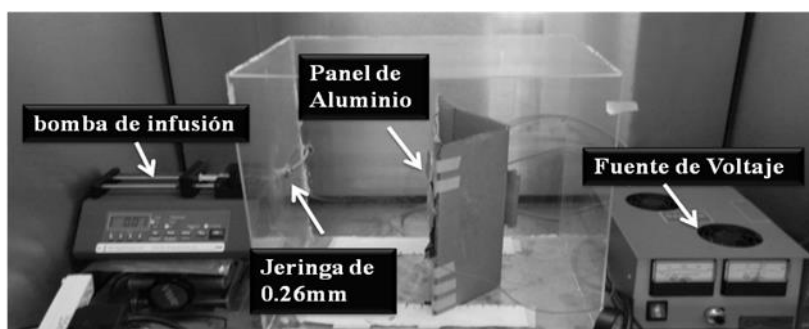


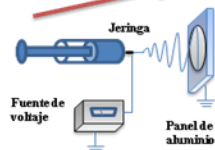
Figura 17. Sistema de electrohilado.

En general para las nanofibras de quitosano se preparó una solución del biopolímero de medio peso molecular al 3% en peso en ácido trifluoroacético y se agitó durante 24 horas. Posteriormente, para la preparación de las fibras de bionanocompuestos con Np de plata, se preparó una segunda solución al 3% en biopolímero y una vez transcurrido las 24 horas de agitación de la solución se le adicionó 50  $\mu$ l de una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en DMSO a una concentración de 0.3M. Las soluciones fueron procesadas en el equipo de electrohilado con las siguientes condiciones: voltaje de 18 kV, una distancia de trabajo de 15cm y un flujo de 0.01ml/hr., un esquema del procedimiento realizado se presenta en la Figura 18.

### 1. Solución de Biopolímero



### 2. Electrohilado



### 3. Caracterización

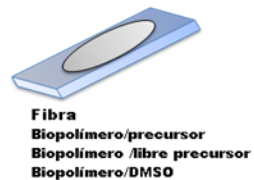


Figura 18. Procedimiento general de preparación de soluciones de quitosano y electrohilado.

A las mismas condiciones de Electrohilado se llevaron a cabo un total de 4 experimentos; electrohilado de quitosano, Electrohilado de la mezcla de Quitosano/DMSO y por último variando el contenido de precursor metálico de 0.3M y 1.5M. La Tabla 4 se describe los experimentos realizados y las condiciones de operación mencionadas.

Tabla 4. Experimentos realizados para la elaboración de Nanofibras de quitosano con Np de plata.

ID	Experimentos	Electrohilado a 18kV distancia de trabajo de 15cm con un flujo de 0.01ml/hr	
		quitosano 3%TFA 50μl	DMSO/Precursor 50 μl
1 QF	5 ml	0	0
2 QF <sub>Ag0.3</sub>	5 ml	0.3 M Ag(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0
3 QF <sub>Ag1.5</sub>	5 ml	1.5 M Ag(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0
4 QF DMSO	5 ml	0	✓

## 4.7. Caracterización de Materiales

### 4.7.1. Técnicas espectroscópicas

- **Espectroscopia de Uv-Vis.**

La absorción de la luz visible de los bionanocompuestos de Np metálicas y semiconductoras se evaluaron con el equipo PerkinElmer serie Lambda 35 (Figura 19) para los coloides y con el aditamento esfera de integración para absorción en películas y fibras. Se tomaron lecturas de 200nm a 900nm, directamente de los coloides metálicos sin dilución previa, los coloides de semiconductores se realizó una dilución 80 $\mu$ l en 1 ml de agua DI (volumen de la celda). Para las películas y fibras se manejo abertura de uno y en todos los casos se realizó la corrección con los blancos libres de Np.



Figura 19. Equipo de Espectroscopia de Uv-Vis Perkin Elmer serie Lambda 35.

- **Espectroscopia de fotoluminiscencia.**

La determinación de propiedades fotoluminiscentes de los coloides y películas con Np semiconductoras se empleó el equipo PerkinElmer serie L55 (Figura 20), con los aditamentos para soluciones coloidales y películas. Donde se dio seguimiento a las propiedades de excitación y emisión características de las Np semiconductoras.

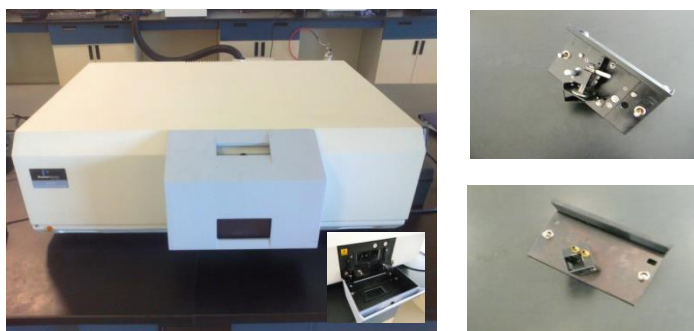


Figura 20. Equipo de Espectroscopia de Uv-Vis Perkin Elmer serie L 55.

- **Espectroscopia de Infrarrojo.**

La estructura química del bionanocompuestos se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo con un equipo Nicolet 6700 FT-IR (Figura 21). El software que se utilizó para el análisis de los datos fue OMNIC. Los espectros fueron adquiridos en modo de transmisión realizando 32 escaneos y se utilizó una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .



Figura 21. Equipo Nicolet 6700 FT-IR.

- **Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).**

La estructura química del biopolímero y de las Np metálicas y semiconductoras fue estudiada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). En los bionanocompuestos de Np metálicas en carragenina se empleó un equipo Riber con un analizador de energía de electrones Cameca-Mac3 y la fuente de rayos-X fue la línea K $\alpha$  de Al (1486.6 eV) (Figura 22). En el caso de los bionanocompuestos de Np de Ag en fibras de quitosano y para las Np semiconductoras en carragenina se utilizó un equipo Axis-Ultra, Kratos, UK, la fuente de rayos-X fue la línea K $\alpha$  de Mg (1254 eV). Se tomó la banda de energía (BE) del carbono C1 a 284eV para la corrección del efecto de carga. La evaluación se realizó en una película de la dispersión coloidal elaborada mediante evaporación a temperatura ambiente en una campana de extracción sobre un portaobjetos de vidrio de aproximadamente 1cm<sup>2</sup> de área.

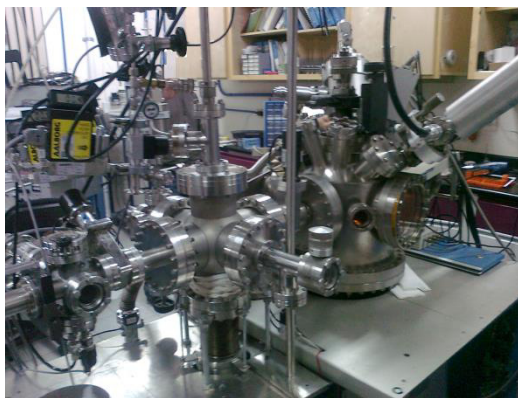


Figura 22. Equipo Riber con un analizador de energía de electrones Cameca-Mac3.

#### **4.7.2. Técnicas de microscopia**

- **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).**

La morfología de la fibra y la película de los bionanocompuestos fueron caracterizados mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) utilizando un NOVANOSEM 200 (Figura 23a) operando entre 5 y 10 KV y a una distancia de trabajo de 5 mm. Las muestras fueron observadas con varios detectores dependiendo del análisis. Se utilizaron un detector de electrones secundarios operando a condiciones de bajo y alto vacío y un detector de electrones retrodispersados. Las fibras se depositaron en un sustrato de silicio y/o aluminio, y las películas fueron fracturadas en nitrógeno líquido y colocadas en un porta muestras a 90° para observar la sección fracturada.

- **Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).**

La caracterización de la morfología de las Np metálicas y semiconductoras así como de las fibras se llevó a cabo mediante la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM) con el equipo FEI modelo TITAN G2 80-300 (Figura 23b). Se tomaron 50 µl de las soluciones coloidales y fueron aforados a 1 ml con agua DI, se tomó una alícuota de 20 µl y se depositó en una rejilla de carbón seguido de la evaporación a temperatura ambiente.





Figura 23. a) Equipo SEM NOVANANOSEM 200, b) Equipo TEM FEI modelo TITAN G2 80-300.

- **Microscopia de fluorescencia**

Las propiedades de emisión de las películas con Np semiconductoras fueron evaluadas mediante microscopia de fluorescencia en un equipo Olympus BX-51 con una cámara y lámpara de mercurio 5 Mp CCD (Figura 24). Los objetivos son de extra larga distancia de trabajo, se evaluó directamente sobre la película sin tratamiento adicional. Las imágenes fueron adquiridas primeramente sin filtrar la luz visibles; posteriormente para la excitación de la muestra se colocó un filtro que solo permite el paso de las longitudes de onda de 330 a 380 nm y un filtro para captar la emisión de la muestra de hasta 420nm. De forma similar se colocó un filtro de excitación con rango de 460 a 495 nm y un filtro para captar la emisión de hasta 510nm, por último un filtro para la excitación de la muestra con rango de 530 a 550 nm y un filtro para captar la emisión de hasta 575nm.



Figura 24. Equipo Olympus BX-51.

#### 4.7.3. Análisis térmico

- **Análisis térmico gravimétrico.**

Se realizó un estudio de las propiedades térmicas de los bionanocompuestos semiconductores utilizando un equipo PerkinElmer serie STA6000 (Figura 25). Los experimentos se realizaron en atmosfera de Nitrógeno y oxígeno, a un flujo de 20 ml/hr. Se pesaron de 3 a 4 mg de muestra y se siguió una curva de calentamiento de 10 °C / min el rango de medición fue de 30°C a 700°C.



Figura 25. Equipo PerkinElmer serie STA6000.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Bionanocompuestos de carragenina $\kappa$ con Np de plata.

#### 5.1.1. Efecto de las condiciones de reacción en las propiedades ópticas y morfológicas de las nanopartículas.

Las dispersiones coloidales elaboradas con carragenina  $\kappa$  como estabilizador de Np de Ag precipitadas in-situ que se muestran en la Figura 26a. Las dispersiones presentan una coloración amarilla con algunas diferencias en la turbidez para las dispersiones a un pH 4 y un pH 11. En las muestras de control elaboradas sin estabilizador a las diferentes condiciones de reacción se presentaron diferencias significativas en el cambio en la coloración. Se observó una coloración gris para la síntesis a pH 4, amarilla para el pH 7 y amarilla turbia para el pH 11, (Figura 26b).

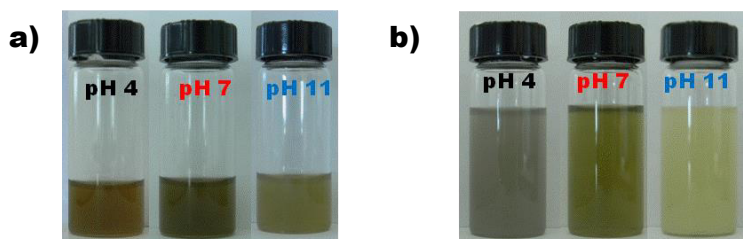


Figura 26 a) Np de Ag en carragenina  $\kappa$  y b) partículas de plata en agua sintetizadas sin estabilizador.

Las dispersiones coloidales de Ag sintetizadas sin estabilizador que se muestran en la

Figura 27b, presentaron inestabilidad después de un día de ser preparadas y precipitaron cambiando su coloración. Sin embargo, las muestras estabilizadas no presentan cambios aparentes,

Figura 27a.

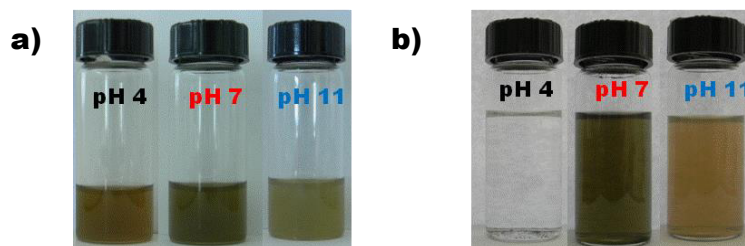


Figura 27. a) Np de Ag sintetizadas en presencia de carragenina  $\kappa$  después de 24 hrs de su preparación, b) Np de Ag después de 24 hrs de su preparación.

La estabilización de las Np de Ag puede ser mediante una combinación de los mecanismos estérico y/o electrostático. Para estudiar éste mecanismo las propiedades ópticas de dispersiones coloidales de Np de Ag antes y después de un proceso de dializado fueron analizadas mediante la espectroscopia de Uv-Vis. En los espectros obtenidos se identificó la presencia de una banda de absorción a 400 nm para ambas muestras (Figura 28a y b) atribuida a la resonancia de plasmón de superficie de las Np de Ag<sup>38</sup>. Sin embargo, se presentó una disminución en la intensidad de la absorción de Uv-Vis de hasta un 45% para las muestras dializadas (Figura 28b) indicio de una pérdida de la estabilidad<sup>39</sup>.

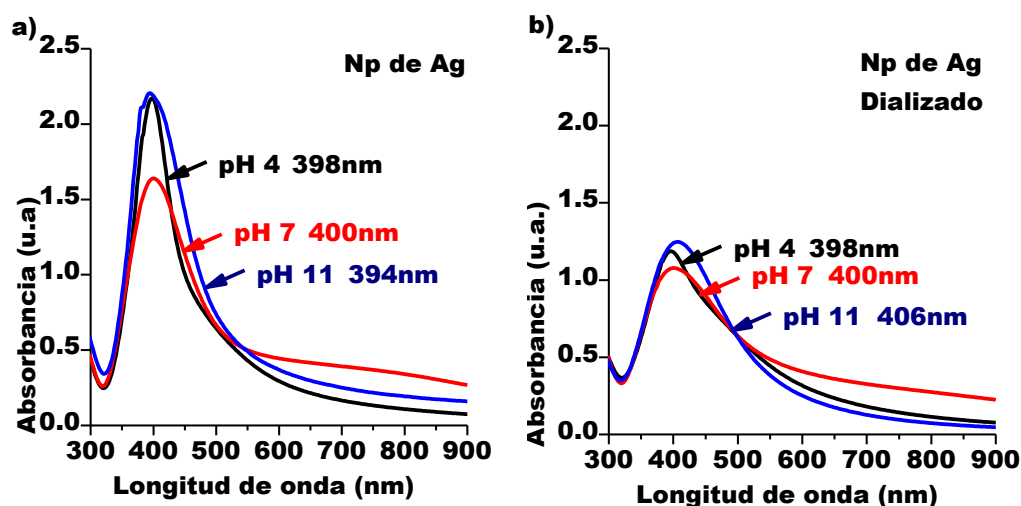


Figura 28. Espectros de Uv-Vis de a) Dispersiones coloidales de Np de Ag, b) Dispersiones coloidales de Np de Ag Dializadas.

La Figura 29a muestra el estudio de la estabilidad de las dispersiones coloidales de Np de Ag en función del tiempo. Transcurridos 45 días de su preparación, las dispersiones presentaron un ligero desplazamiento en la longitud de onda de absorción a 410 nm, Además las dispersiones preparadas a pH 4 y pH 11 presentaron una disminución en la intensidad del plasmón del 49% y 12% respectivamente, mientras que la dispersión preparada a pH 7 no tuvo variación en la intensidad del plasmón, lo anterior sugiere la presencia de algún mecanismo de estabilización dada la presencia del polisacárido y las sales producto de reacción de la generación in-situ de las Np de Ag.

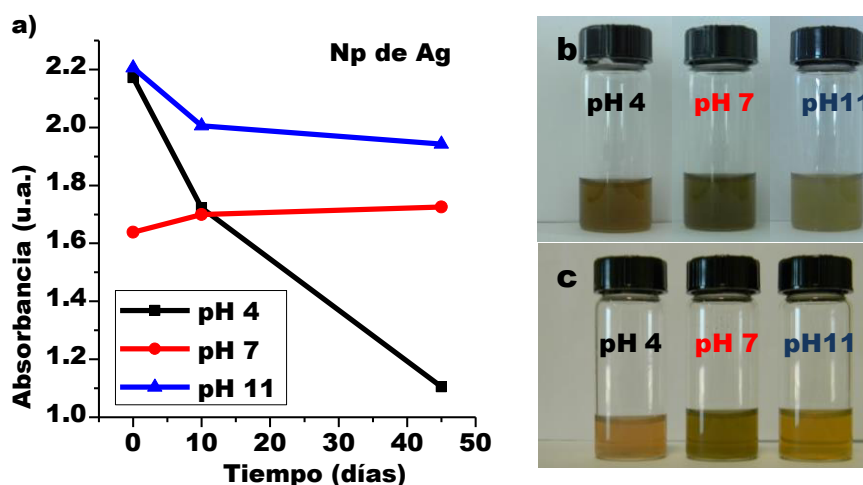


Figura 29. a) Absorción máxima de las dispersiones coloidales no purificadas a 10 y 45 días b) coloides iniciales b) coloides a los 45 días.

Por otro lado, en todos los casos las muestras dializadas presentaron una disminución en la intensidad del plasmón después de 45 días de haber sido preparadas. La disminución fue del 30%, 17% y 3 %, para las dispersiones preparadas a pH 4, 7 y 11 respectivamente y además se presentó un desplazamiento de la banda del plasmón a 408 nm para todos los casos, ver Figura 30.

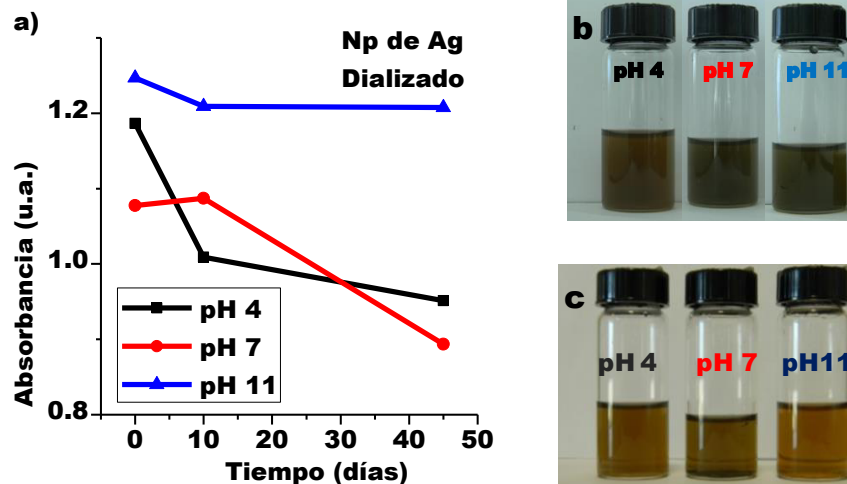


Figura 30. a) Absorción máxima de las dispersiones de Np de Ag dializadas en función del tiempo, b) fotografías de las dispersiones recién preparadas y b) fotografías de las dispersiones después de 45 días.

Estos resultados muestran un proceso de estabilización electroestérico de las dispersiones de Np de Ag en carragenina  $\kappa$  siendo más eficiente a pH alcalino y neutro perdiéndose la estabilización a pH ácido. Una parte de la estabilización electroestática producto de los iones libres presentes se pierde debido a el procedimiento de dializado mostrándose una baja en la intensidad de la absorción de Uv-Vis indicativo de crecimiento de las Np, siendo más estable nuevamente la dispersión coloidal a pH alcalino mientras que las muestras a pH neutro y ácido se reduce aún más la absorción de Uv-Vis.

### 5.1.2. Caracterización morfológica de las Np de Ag en carragenina $\kappa$ .

La Caracterización morfológica de las Np de Ag generadas in situ con y sin carragenina  $\kappa$  a diferentes condiciones de pH se realizó mediante TEM.

Las dispersiones de Np de Ag con carragenina  $\kappa$  preparada a diferentes condiciones de pH presentan partículas de forma esférica. Por el

contrario, para la muestra preparada sin carragenina  $\kappa$  se aprecia la formación de aglomerados para todas las condiciones de pH estudiadas (Figura 31).

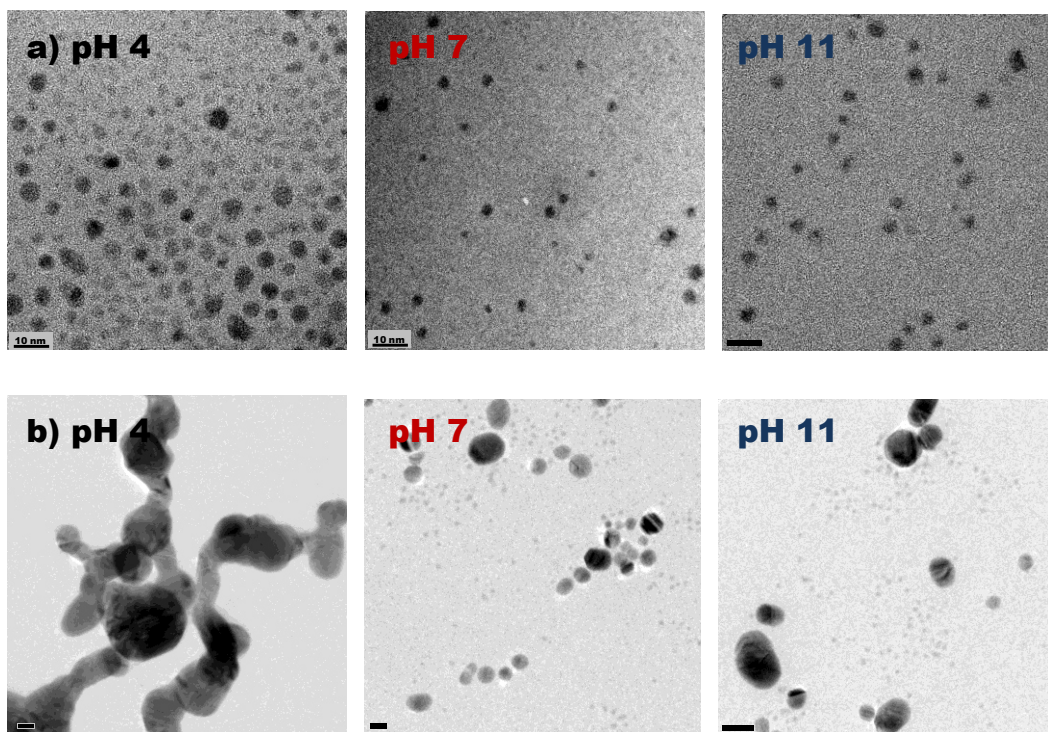


Figura 31. TEM de las dispersiones coloidales a diferentes pH a) Con carragenina  $\kappa$   
b) Sin carragenina  $\kappa$ .



La Figura 32 muestra los histogramas de la distribución de tamaño de partícula de las dispersiones. Las Np de Ag presentaron un tamaño de entre los 5 y 10 nm para los tres medios de precipitación In-situ.

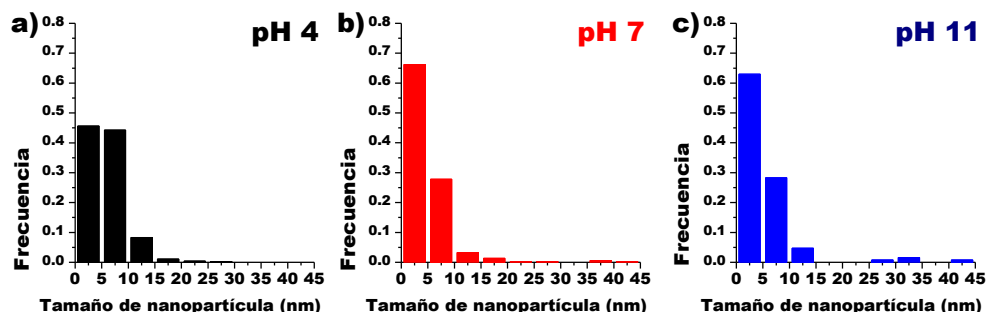


Figura 32. Histogramas de las dispersiones coloidales con carragenina  $\kappa$  a) pH 4 b) pH 7 c) pH 11.

Las muestras fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y observándose partículas con una distancia interplanar de 0.228 nm. La distancia interplanar corresponde al plano (111) de Ag con estructura cúbica Figura 33. Presenta una ligera reducción en el plano lo cual puede ser atribuible a un proceso de relajación superficial de las Np dando lugar a una distancia interplanar ligeramente menor a la reportada para la plata en estado de bulto(JCPDS documento no. 87-0720)<sup>40</sup>.

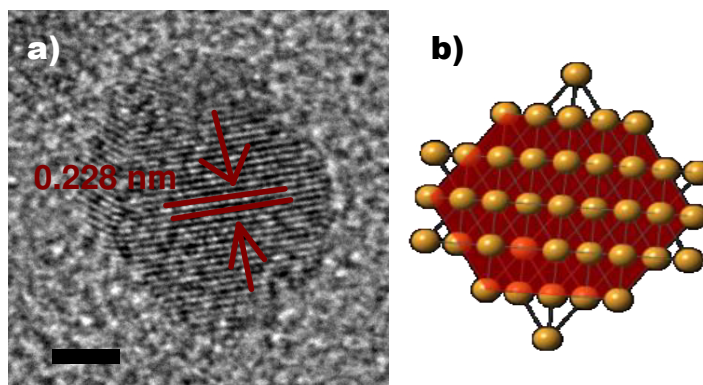


Figura 33. a) Alta resolución de las Np de Ag elaborada con TEM b) simulación del plano (111) de una estructura cúbica centrada en las caras.

### **5.1.3. Caracterización estructural de las dispersiones de Np de Ag estabilizadas por la carragenina $\kappa$**

El seguimiento a la estructura química del biopolímero y las Np de Ag en las dispersiones fue realizado mediante XPS.

En la Figura 34 se presenta el barrido general de las dispersiones de Np de Ag estabilizadas con carragenina  $\kappa$  y de la carragenina  $\kappa$ , se presenta la energía de amarre (BE) contra Intensidad en cps. La carragenina  $\kappa$  presenta los picos de fotoemisión que corresponden al C1s en 284eV, el O1s en 531eV, y el S2p<sub>3/2</sub> en 168 eV. Para las muestras con Np de Ag se presentan nuevamente los picos de fotoemisión que corresponden al C1s en 284eV, el O1s en 531eV, y el S2p<sub>3/2</sub> en 168 eV los picos de fotoemisión de la plata en 366 eV y 372 eV correspondientes a Ag3d<sub>5/2</sub> y Ag3d<sub>3/2</sub> respectivamente.

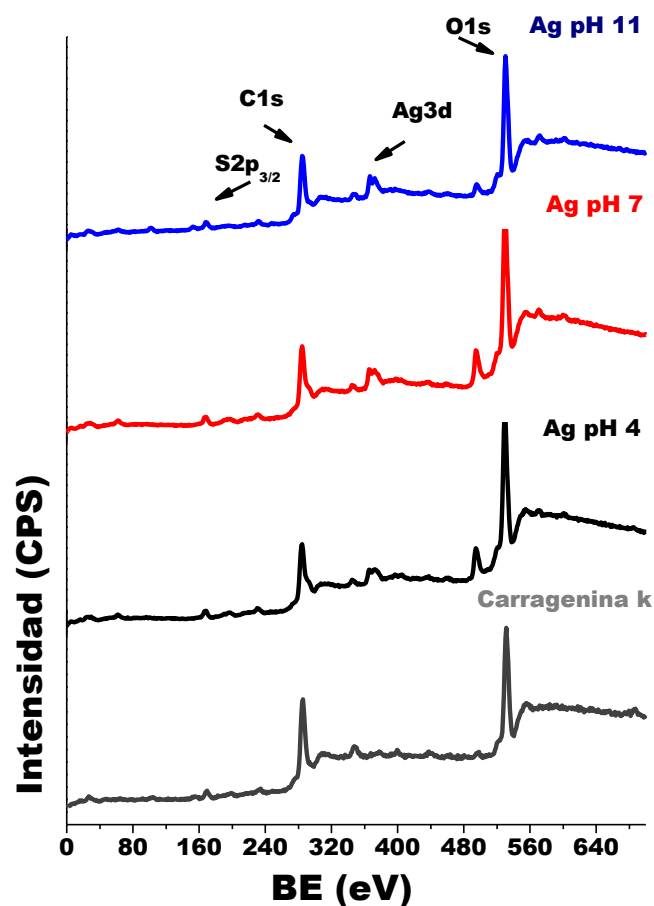


Figura 34. Barrido general de las dispersiones coloidales a los tres medios de precipitación y de la carragenina  $\kappa$  pura.

Con un barrido de alta resolución del espectro en el C1s seguido de la deconvolución se determinó la presencia de 3 picos de fotoemisión en la posición 284 eV, 286 eV y 287.8 eV correspondientes a los enlaces C-C/C-H, C-O y C=O respectivamente <sup>41 42</sup> (Figura 35). Se observó además, un aumento gradual en el pico de fotoemisión del C-O conforme aumento el valor de pH, lo cual sugiere una depolimerización del material<sup>43</sup>.

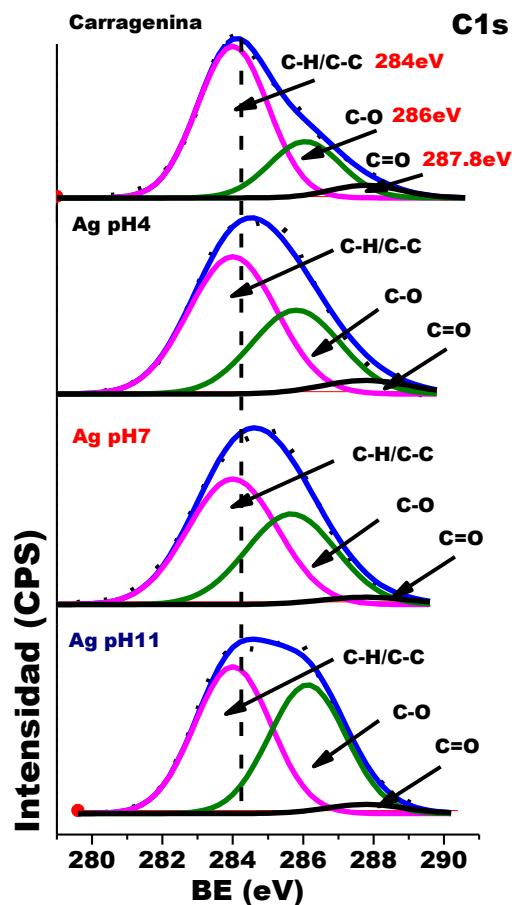


Figura 35. a) Barrido de alta resolución del espectro de XPS de C1s de las dispersiones de Np de Ag y de la carragenina  $\kappa$ .

La deconvolución del espectro de alta resolución del O1s, (Figura 36a), muestra dos picos de fotoemisión correspondientes al C-OH/S-O y al C-O-C en la posición 529.6 eV y 531 eV respectivamente <sup>41, 44</sup>. Comparando los espectros de las diferentes muestras, se observa un aumento en el pico de fotoemisión del C-OH el cual corrobora la depolimerización por efecto del tratamiento para precipitación in-situ de las Np de Ag. En el caso del espectro de alta resolución del S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> (Figura 36b) se deconvolucionan en picos de fotoemisión a 168.8 eV y 170 eV respectivamente sin presentarse un cambio significativo en su posición con la precipitación in-situ indicativo de que éste grupo no se ve afectado por el proceso<sup>45</sup>.

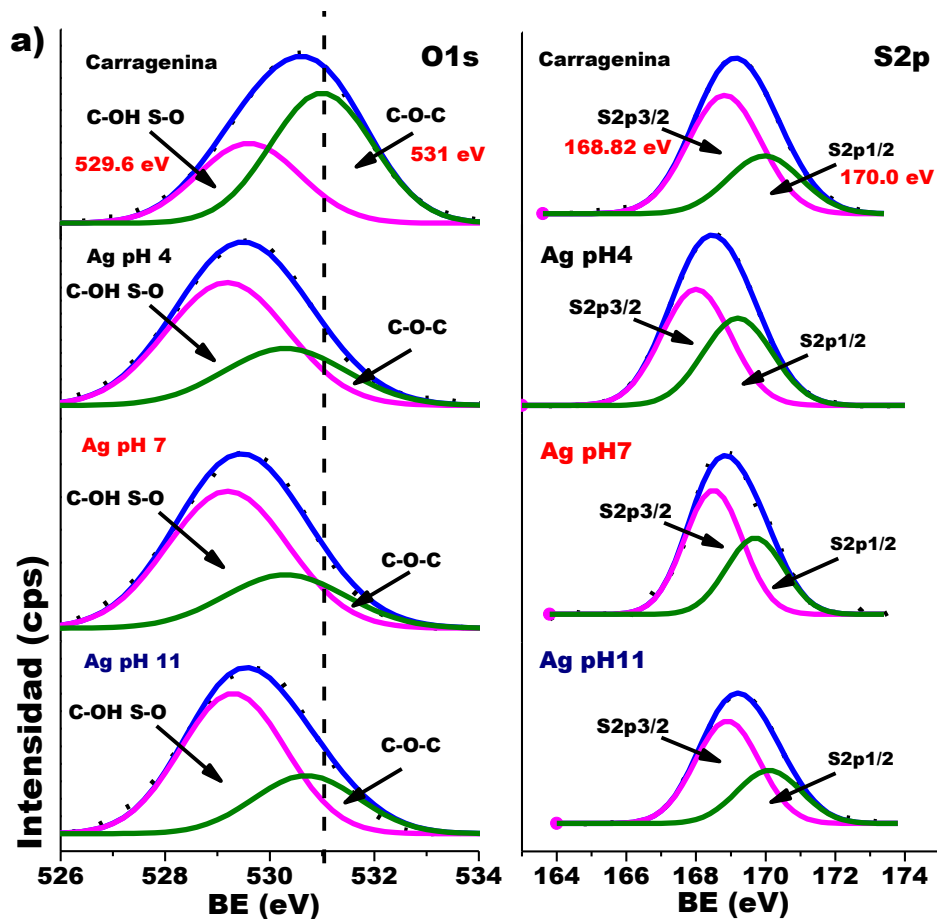


Figura 36 a) barrido de alta resolución del espectro de XPS de O1s. b) barrido de alta resolución del espectro de XPS de S2p.

Se llevó a cabo el barrido de alta resolución de los picos de foto emisión de  $\text{Ag}3d_{5/2}$  y  $\text{Ag} 3d_{3/2}$  (Figura 37). Las muestras sintetizadas a pH4 y pH 7 presentan los picos de fotoemisión centrados en 366 eV y 372 eV respectivamente. Estos valores son reportados para la plata en forma de Np, y para el pH 11 en 366.9 eV y 372.9 eV similar al reportado para la plata en estado de bulto. Se presentan también picos de fotoemisión a 369 eV y 374 eV característicos de la plata en estado iónico  $\text{Ag}^+$  y dos picos de fotoemisión a 376eV y 378eV reportados como señales satélite debido al corrimiento de la plata que se encuentra rodeado por una mayor capa de polisacárido que desplaza la señal.

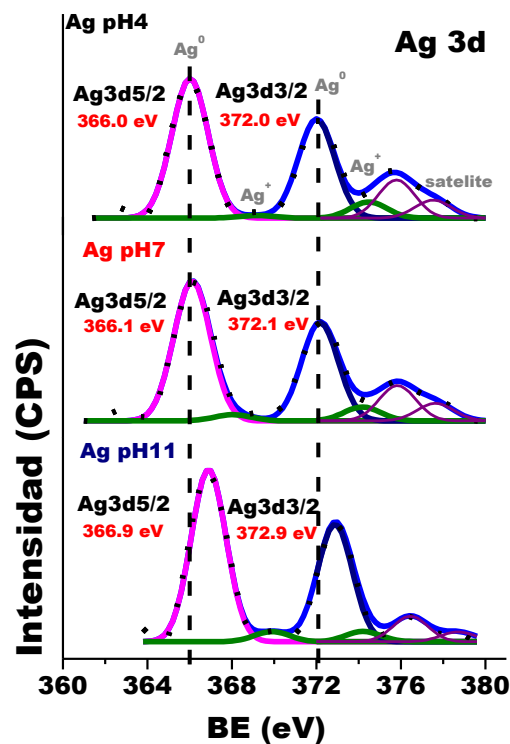


Figura 37. Barrido de alta resolución de XPS del Ag3d de las dispersiones de Np de Ag, a)pH 4 b)pH 7 c)pH 11.

Lo anterior coincidente con los resultados de Uv-Vis donde se da la presencia de una alta intensidad en la señal de el plasmón característico de la plata en su forma de Np, y con el TEM donde se da la presencia de una alta cantidad de Np en los tres medios de precipitación y solamente de algunas partículas de mayor tamaño a pH alcalino están presentes.

## 5.2. Bionanocompuestos de carragenina $\kappa$ con Np de oro.

### 5.2.1. Efecto de las condiciones de reacción en las propiedades ópticas y morfológicas de las nanopartículas.

Las dispersiones coloidales de Np de oro (Np de Au) preparadas con carragenina  $\kappa$  como estabilizador se muestran en la Figura 38a. Las dispersiones presentan una coloración azul-gris con algo de turbidez para las condiciones pH 7 y un pH 1, mientras que adquieren un color azul-purpura para el pH 4. En las muestras de control elaboradas sin la presencia de estabilizador a las diferentes condiciones de reacción se presentó una coloración roja para el pH4 y azul-gris para el pH 7 y pH 11 (Figura 38b).

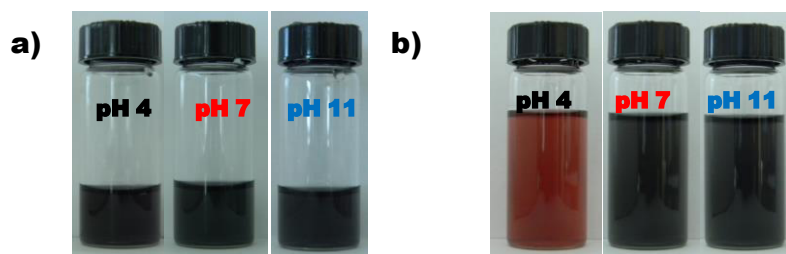


Figura 38. a) Np de Au en carragenina  $\kappa$ , b) Np de Au sintetizadas sin estabilizador.

La presencia de carragenina  $\kappa$  en las dispersiones de Np de Au no solo tiene un efecto en la formación de las Np sino en la estabilidad de los coloides. La Figura 39a muestra la fotografía de las dispersiones preparadas en presencia de carragenina  $\kappa$  después de 24 hr. y no se observa cambio aparente en la dispersión. Sin embargo, cuando las dispersiones no son estabilizadas con el biopolímero presentaron inestabilidad a un día de su preparación precipitando y cambiaron en su coloración (Figura 39b).

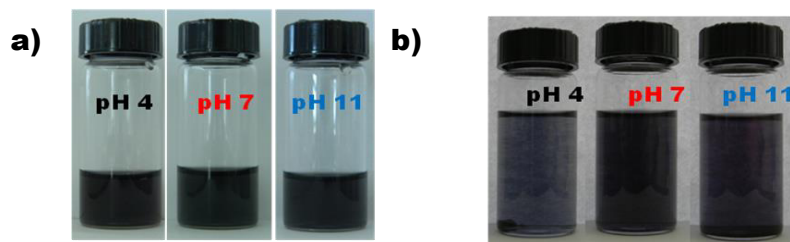


Figura 39. a) Np de Au en carragenina  $\kappa$  24 hr. después de su preparación y b) Np de Au sin estabilizador 24 hr. después de su preparación.

Las dispersiones fueron caracterizadas mediante la espectroscopia de Uv-Vis y se identificó la presencia de una banda de absorción a alrededor de 525 nm con pequeños desplazamientos hacia el UV al incrementar el pH de reacción (Figura 40a). La absorción de Uv-Vis presente es atribuible al plasmón de superficie de las Np de Au. De la misma manera que en las dispersiones de Np de Ag, para estudiar el mecanismo de estabilización electrostática de la carragenina  $\kappa$  en las Np de Au, las dispersiones se dializaron. Los espectros de Uv-Vis se presentan en la Figura 40b. Para todas las dispersiones estudiadas se observa una disminución en la intensidad de absorción del 10 % debido cambios en la estabilidad electrostática debido a la disminución de la fuerza iónica por el dializado provocando un desplazamiento en el máximo de absorción hacia la región visible del espectro.

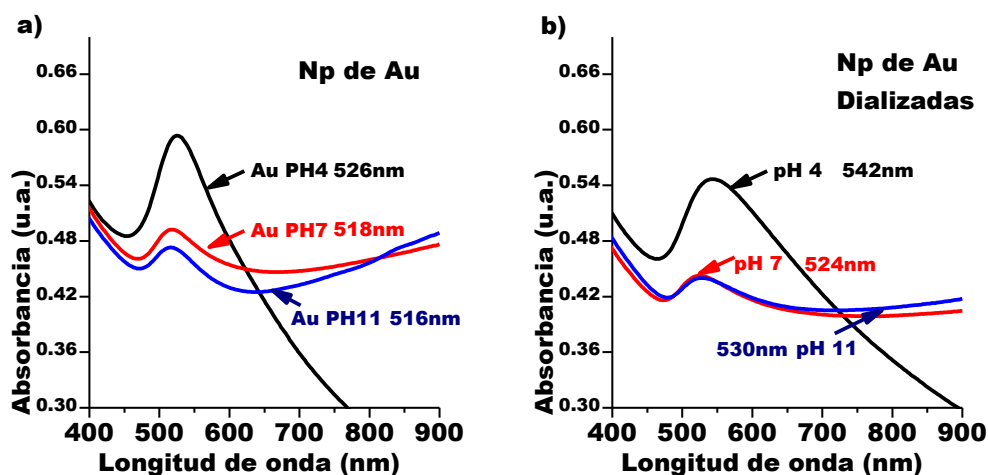




Figura 40. Espectros de Uv-Vis de a) Dispersiones coloidales de Np de Au, b) Dispersiones coloidales de Np de Au Dializadas.

Estos resultados muestran que las Np de Au están siendo estabilizadas por un conjunto de mecanismos tanto estéricos por la presencia del polisacárido y electrostáticamente por los iones presentes producto de la reacción in-situ de generación de las Np de Au.

Se analizó la estabilidad de las dispersiones de Np de Au mediante espectroscopia de Uv-Vis. La Figura 41a, muestra la intensidad de la máxima absorción en función del tiempo. Se observó que las dispersiones son estables después de 45 días presentándose una variación en la intensidad de la absorción de  $\pm 6\%$  probablemente dada la variación en la turbidez de las muestras. La dispersión sintetizada a un pH ácido presento una mayor intensidad en absorción.

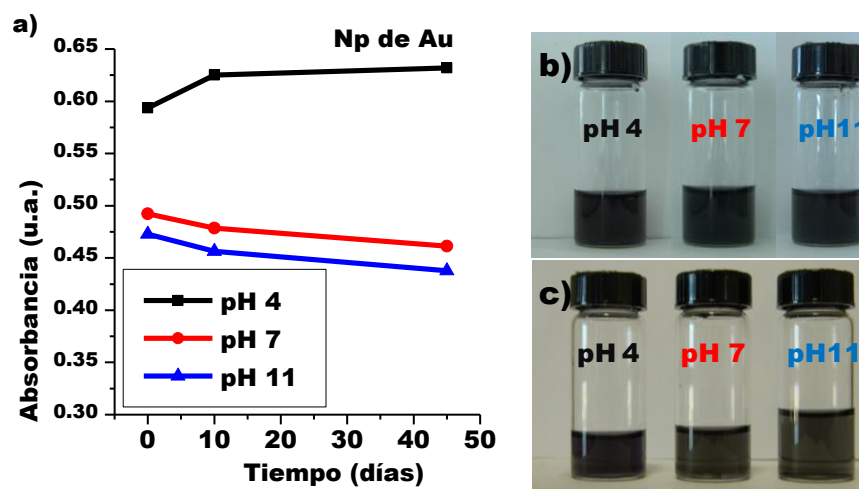


Figura 41.a) Absorción máxima de las dispersiones de Np de Au en función del tiempo, b) fotografías de las dispersiones después de preparadas y b) fotografías de las dispersiones después de 45 días.

Sin embargo, para las dispersiones dializadas se observó una reducción de la intensidad de absorción de Uv-Vis en todos los casos después de 45 días. Específicamente del 36% a pH ácido y 8% a pH 7 y 11, además se

observó un desplazamiento hacia la región visible del espectro del máximo de absorción; a 548 nm para la dispersión con pH 4 y a 526 nm para las dispersiones con pH de 7 y 11 (Figura 42).

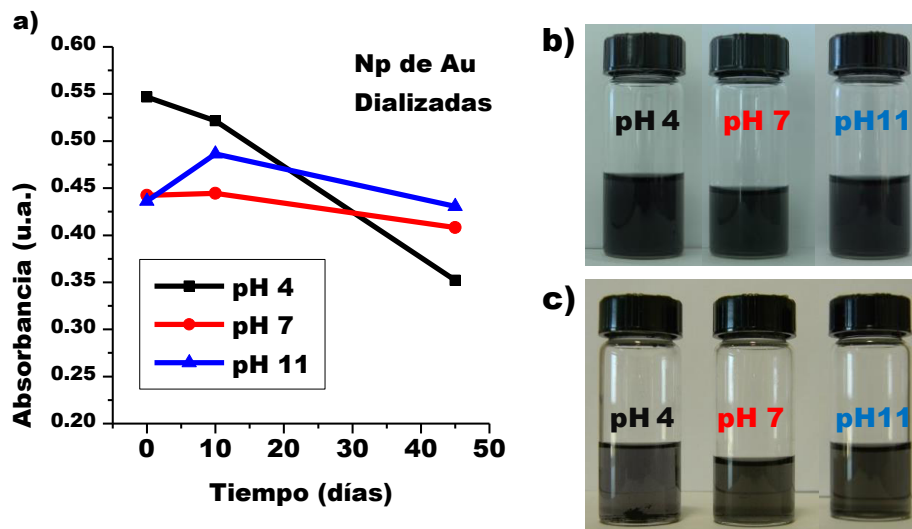


Figura 42 a) Absorción máxima de las dispersiones de Np de Au dializadas en función del tiempo, b) fotografías de las dispersiones después de preparadas y b) fotografías de las dispersiones después de 45 días.

Las dispersiones coloidales de Np de Au muestran estabilidad mediante el mecanismo electroestérico del polisacárido en el rango de pH evaluado. Se observó que a un pH ácido la intensidad de absorción fue mayor, sin embargo, esto va acompañado por una alta absorción en todo el rango de Uv-Vis lo cual puede ser debido a la presencia de partículas fuera del rango nanométrico que provoca turbidez en las dispersiones. Las dispersiones coloidales después de dializar presentaron un cambio en la estabilidad resultando en la aglomeración de las Np de Au. Esto se atribuye a la pérdida de la estabilización electrostática que se afecta por la fuerza iónica del medio.

### 5.2.2. Caracterización morfológica de las Np de Au en carragenina.

Las dispersiones de Np de Au sintetizadas in situ con y sin carragenina  $\kappa$  se analizaron mediante TEM.

En la Figura 43a se presentan imágenes representativas de las dispersiones con carragenina  $\kappa$  obtenidas a diferentes condiciones de pH. En las micrografías se observa que las partículas tienden a una morfología esférica mientras que en la muestra control, sin carragenina  $\kappa$ , se aprecia la formación de aglomerados y crecimientos de partículas en forma de serpiente para todas las condiciones de pH estudiadas (Figura 43b).

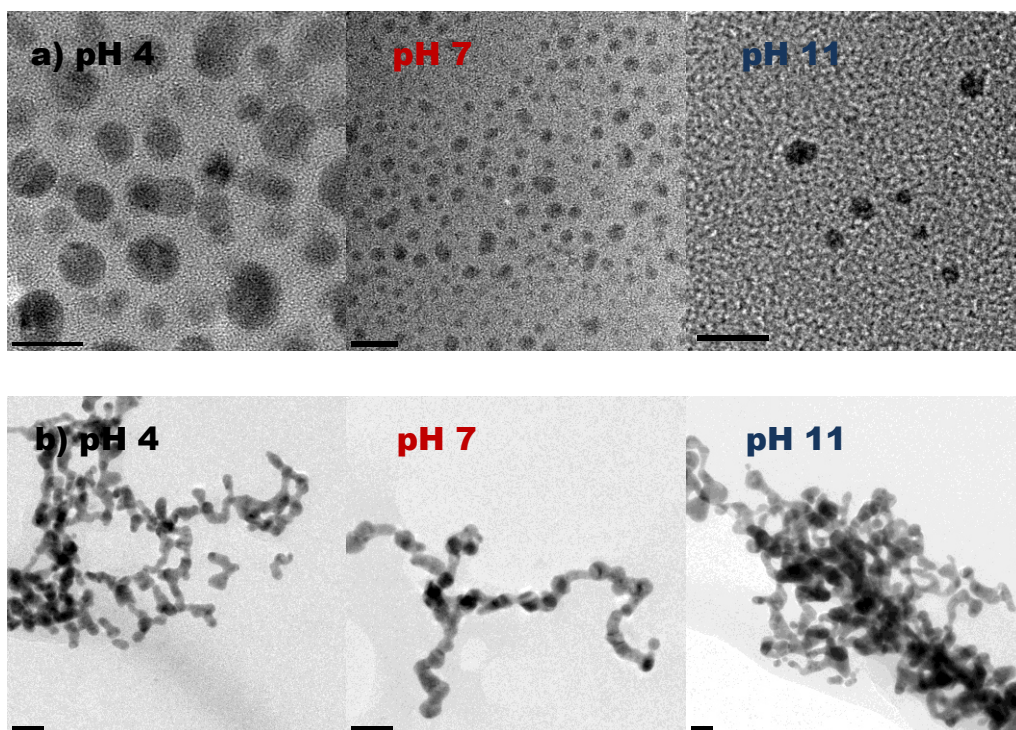


Figura 43. Imágenes de TEM de las dispersiones de Np de Au a diferentes pH a) Con carragenina  $\kappa$  y b) Sin carragenina  $\kappa$ .

La Figura 44 muestra la distribución de tamaño de partícula de las dispersiones coloidales. Las Np de Au en general, cuando son estabilizadas con carragenina  $\kappa$ , presentaron un tamaño de entre los 5 y 10 nm a los diferentes pH. Sin embargo, en todos los casos se pudo observar otra población de partículas donde se formaban aglomerados con tamaño hasta de 45 nm y con crecimiento en forma de serpiente, similar a las dispersiones preparadas sin estabilizador (Figura 45). Esto sugiere que el proceso de estabilización electrostérico del biopolímero es poco eficiente.

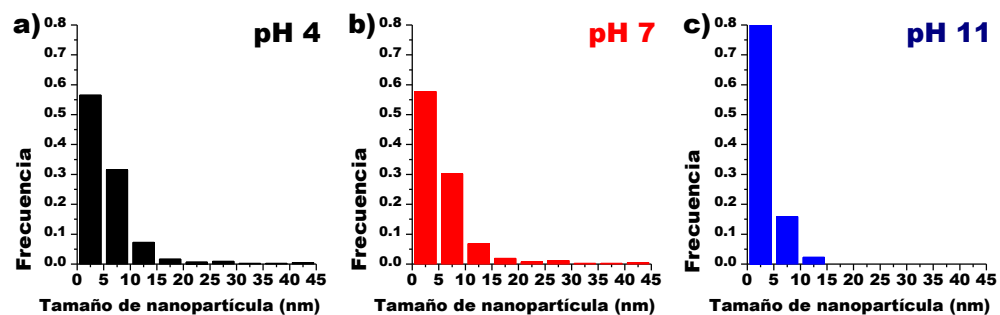


Figura 44. Histogramas de tamaño de partícula de las dispersiones de Np de Au con carragenina  $\kappa$  a) pH 4 b) pH 7 y c) pH11.

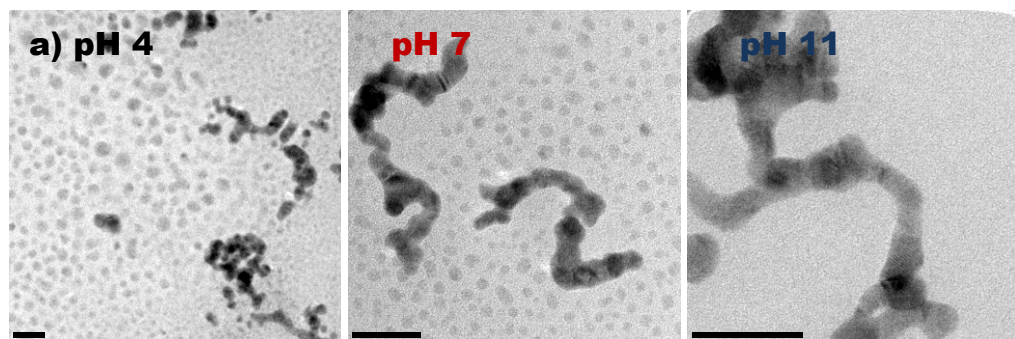


Figura 45. TEM de las dispersiones de Np de Au a diferentes pH con carragenina  $\kappa$  a baja magnificación..

En las imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión se observó una distancia interplanar de 0.2271 nm. La distancia interplanar corresponde al plano (111) de Au con estructura

cúbica (Figura 46). Presenta una ligera reducción en el plano lo cual puede ser atribuible a un proceso de relajación superficial de las Np dando lugar a una distancia interplanar ligeramente menor a la reportada para el oro en estado de bulto(JCPDS documento no. 04-0784)<sup>40</sup>.

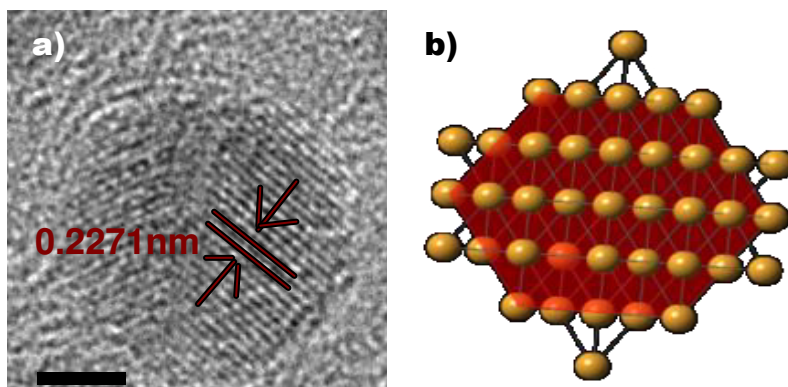


Figura 46. a) Alta resolución de las Np de Au elaborada con TEM b) simulación del plano (111) de una estructura cúbica centrada en las caras.

### 5.2.3. Estudio de la estructura química mediante XPS de las dispersiones de Np de Au estabilizadas con carragenina $\kappa$ .

La estructura química del biopolímero y las Np de Au en las dispersiones coloidales fue estudiada mediante la XPS. En la Figura 47, se presenta el barrido general de las dispersiones de Np de Au estabilizadas con carragenina  $\kappa$  y de la carragenina  $\kappa$  pura. La carragenina  $\kappa$  presenta los picos de fotoemisión que corresponden al C1s en 284eV, O1s en 531eV, y el S2p<sub>3/2</sub> en 168 eV. Para las muestras con Np de Au se presentan los picos de fotoemisión que corresponden al estabilizador, el C1s en 284eV, el O1s en 531eV, y el S2p<sub>3/2</sub> en 168 eV y además los picos de fotoemisión de el oro en 84eV y 88 eV correspondientes al Au4f <sub>7/2</sub> y Au4f <sub>5/2</sub> respectivamente.

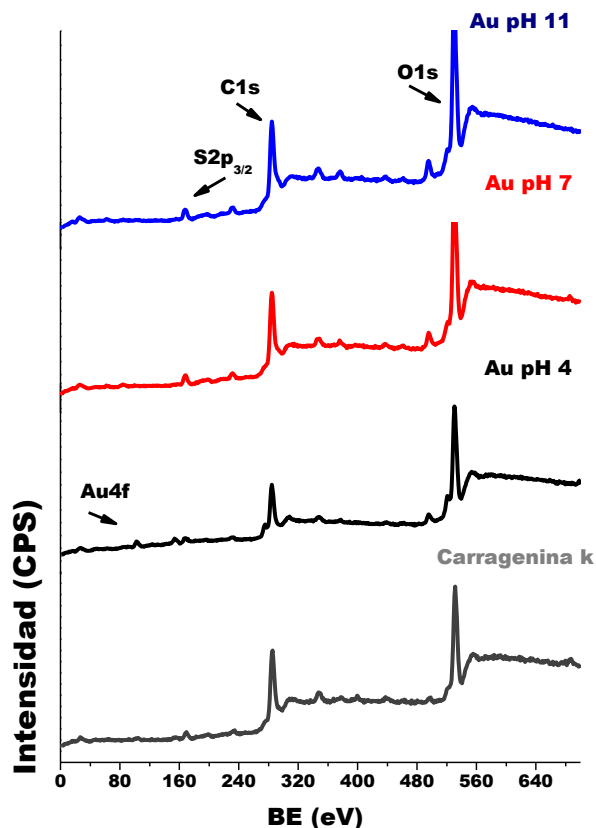


Figura 47. Espectros de XPS de baja resolución de las dispersiones de Np de Au a pH 4, 7 y 11 y de la carragenina  $\kappa$ .

Con la deconvolución del espectro de alta resolución del C1s se determinó la presencia de 3 picos de fotoemisión en la posición 284 eV, 286 eV y 287.8 eV correspondientes a los enlaces C-C/C-H, C-O y C=O respectivamente <sup>41 42</sup>(Figura 48). No se observaron cambios en la posición de los picos en las muestras sintetizadas a diferentes condiciones de pH, sin embargo, fue posible observar un aumento gradual en el pico de fotoemisión del C-O el cual fue más evidente a pH básico. Estos resultados sugieren la depolimerización del material<sup>43</sup> posiblemente mediante la ruptura de el enlace C-O-C unión de los grupos galactosa y 3,6 anhidro D-galactosa que conforman la cadena del polisacárido formándose dos grupos C-OH por cada cadena rota aumentando el contenido de dicho grupo funcional.

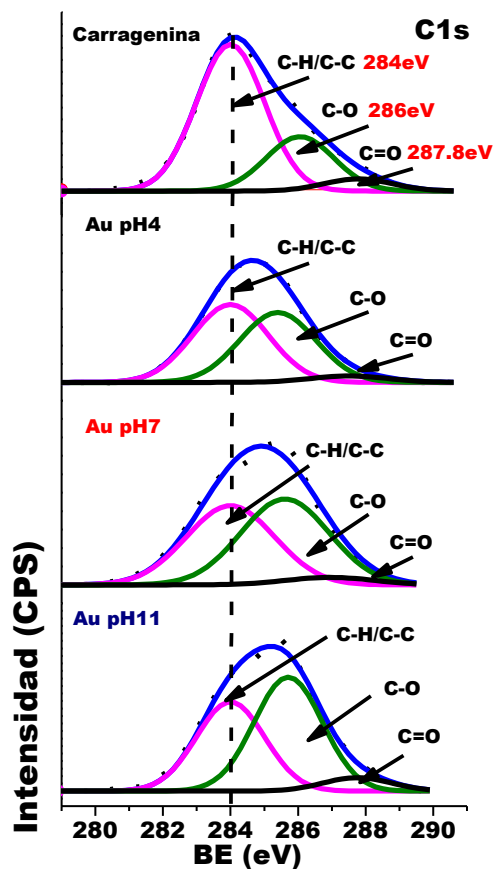


Figura 48. Espectros de XPS de alta resolución para las dispersiones de Np de Au y de la carragenina  $\kappa$ .

La Figura 49a presenta el espectro de XPS de alta resolución del O1s, para todas las dispersiones de Np de Au y la carragenina  $\kappa$ . Los espectros fueron deconvolucionados en dos picos de fotoemisión correspondientes al C-OH/S-O y al C-O-C en 529.6 eV y 531 eV respectivamente. Se observaron cambios significativos en la relación de ambos picos en función a las condiciones de síntesis. El pico de fotoemisión del C-OH aumenta considerablemente en la muestra sintetizada a pH 11, lo cual es consistente con los resultados del análisis del C1s. Estos resultados corroboran el cambio en la estructura del biopolímero debido posiblemente a la depolimerización por efecto de la precipitación in-situ de las Np de Au. El espectro de XPS de alta resolución del S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> (Figura 49b)



localizados a 168.8 eV y 170 eV no presentaron cambio significativo ni en la posición ni en la intensidad que puedan después de la precipitación in-situ indicativo de que ésteeste grupo no se ve afectado por el proceso.

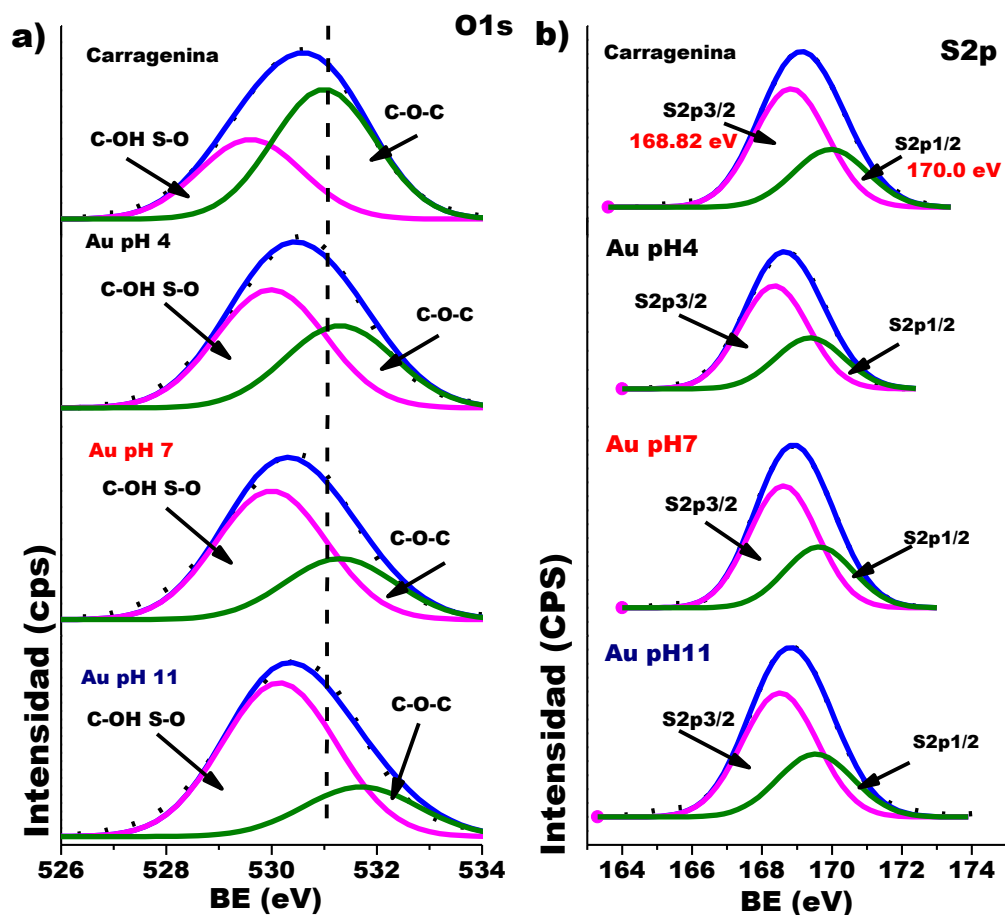


Figura 49. Espectros de XPS de alta resolución de a) O1s y b) S2p para las dispersiones de Np de Au y la carragenina  $\kappa$ .



La Figura 50, presenta los picos de fotoemisión  $\text{Au}4f_{7/2}$  y  $\text{Au}4f_{5/2}$  en 84 eV y 88 eV similar al reportado para el oro<sup>46</sup>. Se observó además dos picos de fotoemisión a 86 eV y 89 eV característicos del Au en estado iónico  $\text{Au}^+$ <sup>47</sup>, donde la relación atómica de  $+\text{Au}/\text{Au}$  de un 10% para pH 4 y pH 7 se duplica en pH 11 pudiendo ser la causa de una mayor agregación de las partículas de Au dado que presenta una mayor actividad superficial<sup>47</sup>.

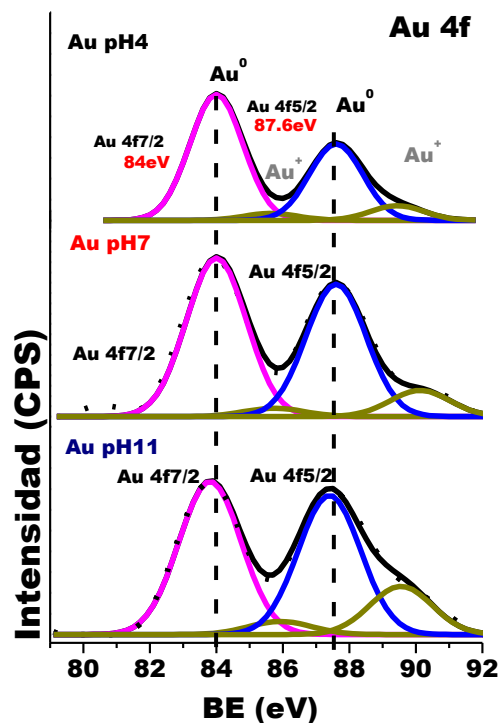


Figura 50. Espectros de XPS de alta resolución de las dispersiones de Np de Au a) pH 4, b) pH 7 y c) pH 11.

Lo anterior coincidente con los resultados de Uv-Vis donde la presencia de una baja intensidad en la señal de el plasmón característico del oro y la absorción alta en todo el rango de Uv-Vis señal de turbidez por la presencia de partículas de gran tamaño, y con el TEM donde se

muestran Np y partículas de mayor tamaño en los tres medios de precipitación están presentes.

#### **5.2.4. Mecanismo de estabilización de la carragenina K y sus diferencias entre las Np de Ag y Au.**

La reacción de los precursores metálicos de Ag y Au con borohidruro de sodio para dar las Np metálicas se desarrolló rápidamente. El proceso de estabilización de las Np metálicas está gobernado por un mecanismo electroestérico proveniente del biopolímero carragenina  $\kappa$  y electrostático por la característica polielectrolítica de la carragenina. Además los iones presentes en el medio después de la reacción de reducción contribuyen a la formación de la doble capa electrostática que estabiliza las Np.

El proceso de estabilización de las Np de Ag y Au a pH ácido es principalmente electroestático debido al efecto de los iones adicionales, y la estabilización estérica tiene poca participación dado que la doble hélice, estructura característica de la carragenina, se rompe en medio ácido por efecto de la protonación formada entre el grupo sulfónico y el grupo  $H^+$ , en todo caso la estabilización electroestática es insuficiente dado que se presenta disminución en la intensidad del plasmón y formación de partículas por sinterizado siendo el oro el de menor estabilidad.

.

Las dispersiones con Np de Ag en carragenina  $\kappa$  a pH alcalino presentan estabilidad debido al efecto de los iones adicionales <sup>48</sup> y en menor medida debido a la estabilización electroestérica dado que el grupo sulfónico no se ve afectado en medio alcalino conservándose la estructura de doble hélice de la carragenina lo cual permite mantener las Np estabilizadas por un cierto tiempo, ésteeste proceso no es muy eficiente

dado que la eliminación de los iones por dializado afecta la estabilidad de las dispersiones..

Las dispersiones coloidales con Np de Au en carragenina  $\kappa$  presentan una baja estabilidad y ésta es principalmente por efecto electroestático dada la agregación por sinterizado bajo todos los medios de precipitación similar a las dispersiones sin estabilizador biopolimérico.

En todos los casos el proceso de estabilización puramente electroestático de las dispersiones coloidales sin estabilizador no es suficiente y se da el crecimiento de las partículas ya sea mediante maduración de Ostwald y Sinterizado para las partículas de plata y de Sinterizado para las de oro.

### 5.3. Bionanocompuestos de carragenina $\kappa$ con Np semiconductoras.

La Figura 51a presenta las fotografías de las dispersiones coloidales de carragenina  $\kappa$  con Np semiconductoras precipitadas In-situ. Las dispersiones de las Np de ZnO y ZnS presentan una coloración blanco grisáceo con turbidez y forman aglomerados que rápidamente se re-dispersan. Para el caso de las dispersiones de CdS presenta un color amarillo, la dispersión es turbia pero fácilmente se redispersan.

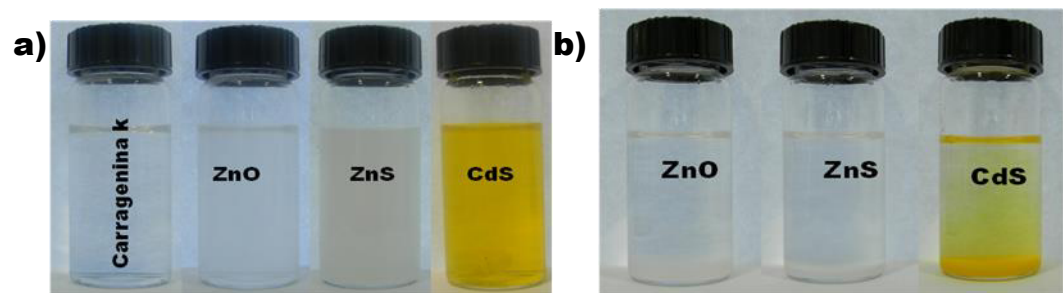


Figura 51. Fotografías digitales de las dispersiones acuosas de Np semiconductoras a) con carragenina  $\kappa$  de ZnO, ZnS y CdS Y b) Np semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS en agua.

La Figura 51b muestra las fotografías de las dispersiones coloidales de partículas semiconductoras sin estabilizador biopolimérico. Se observa que presentan una coloración similar, sin embargo dada la ausencia del biopolímero se presenta la formación de polvos los cuales no son redispersables.

### 5.3.1. Efecto de la carragenina $\kappa$ en la morfológica de las Np semiconductoras.

En la Figura 52a se muestran imágenes de TEM de la dispersión coloidal de carragenina  $\kappa$  con ZnO. Se observan partículas de forma esférica con una distancia interplanar de 2.4859 Å (Figura 52b), la cual coincide con la distancia interplanar reportada para el plano (001) de una estructura FCC. En la Figura 52c se muestra un patrón de difracción de electrones de área selecta el cual tiene características típicas de un material policristalino. El patrón de anillos se indexó y se encontró que corresponde a la familia de los planos (111) y (220) de una estructura cristalina FCC con una estructura de red Fm-3m (JCPDS documento no. 77-0191).

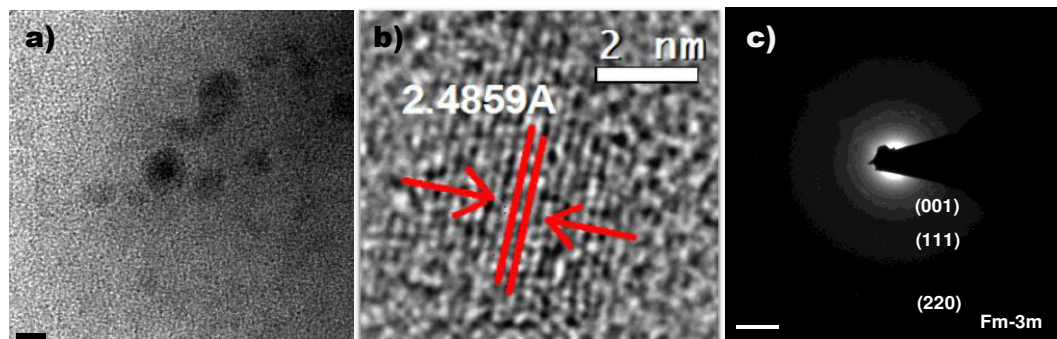


Figura 52. Análisis por TEM de las dispersiones de ZnO sintetizadas en presencia de carragenina K. a) vista general, b) imagen de alta resolución c) Difracción de electrones de área selecta.

La muestra de ZnO sintetizado sin carragenina  $\kappa$  se presenta en las micrografías de la Figura 53a. Se observó la formación de partículas con apariencia hueca las cuales aglomeraron por sinterizado formando estructuras de gran tamaño con formas irregulares. En las imágenes de alta resolución de TEM (Figura 53b), se midió la distancia interplanar de 2.81 Å, la cual coincide con la distancia interplanar reportada para el plano (100) de una estructura hexagonal. En la Figura 53c se muestra un

análisis de difracción de electrones de área selecta encontrándose algunos spots de mayor intensidad los cuales al ser indexados corresponden a la familia de planos (002), (110) y (201) de una estructura cristalina hexagonal P63mc (JCPDS documento no. 80-0075).

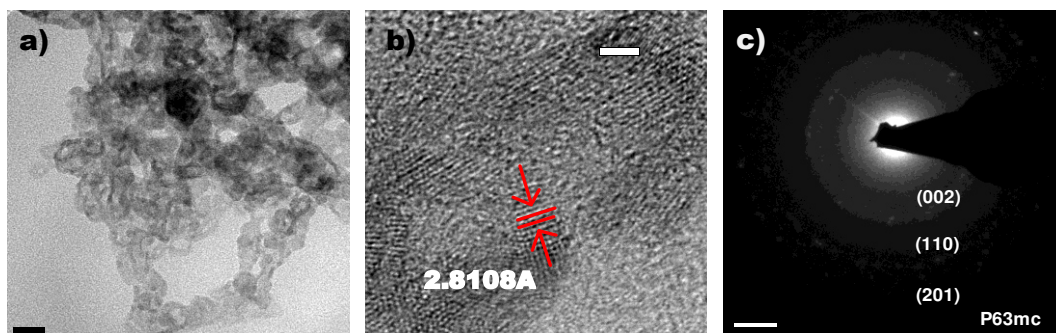


Figura 53. Análisis por TEM de las dispersiones de ZnO sintetizadas sin carragenina K a) vista general, b) imagen de alta resolución c) Difracción de electrones de área selecta.

En la Figura 54a se muestran imágenes de TEM de la dispersión coloidal de carragenina  $\kappa$  con ZnS. Se observan partículas de forma esférica con una distancia interplanar de 3.1891 Å (Figura 54b), la cual coincide con la distancia interplanar reportada para el plano (111) de una estructura FCC. En la Figura 54c se muestra un patrón de difracción de electrones de área selecta donde los spots se indexaron y correspondieron a la familia de los planos (111) y (220) de una estructura cristalina FCC con una estructura de red F-4 3m (JCPDS documento no. 80-0020).

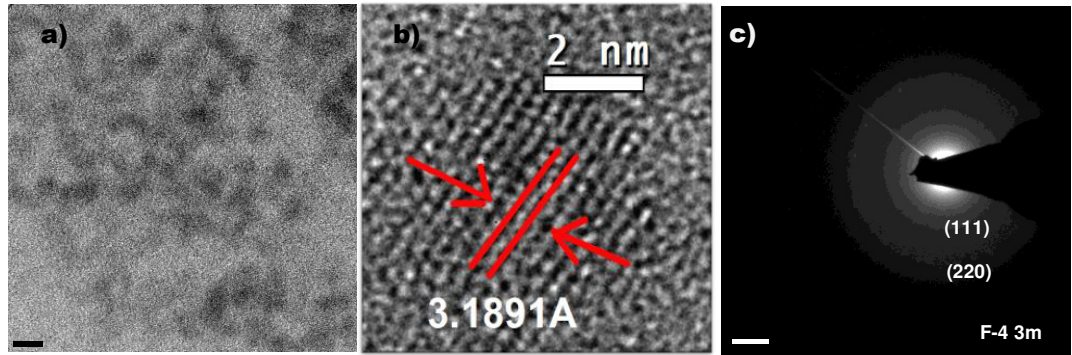


Figura 54. a) TEM de las dispersiones de ZnS b) alta Resolución c) Difracción de electrones.

Las imágenes de la muestra de ZnS sintetizada sin carragenina  $\kappa$  se presentan en las micrografías de la Figura 55a. Se observó la formación de partículas las cuales forman aglomerados y la imagen de alta resolución revela que ocurrió un proceso de sinterizado formando estructuras de gran tamaño con formas irregulares. Se midió una distancia interplanar de 3.1988 Å (Figura 55b), la cual coincide con la distancia interplanar reportada para el plano (111) de una FCC. En la Figura 55c se muestra un análisis del patrón de difracción de electrones de área selecta encontrándose algunos spots de mayor intensidad los cuales al ser indexados corresponden a la familia de planos (111) y (220) de una estructura cristalina FCC con una estructura de red F-4 3m (JCPDS documento no. 80-0020).

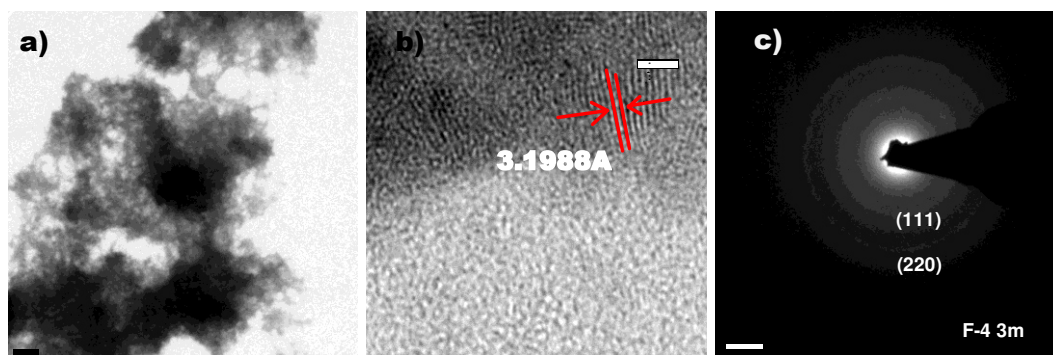


Figura 55. TEM de las dispersiones de ZnS libres de carragenina  $\kappa$  a) escala de 0.2mm b) alta resolución c) Difracción de electrones.

Estos resultados muestran claramente el efecto de la carragenina  $\kappa$  durante la formación de partículas de ZnS. No solo limitando el crecimiento sino previniendo la aglomeración y el sinterizado.

En la Figura 56a se muestran imágenes de TEM de la dispersión coloidal de carragenina  $\kappa$  con CdS. Se observan partículas de forma esférica, y en las imágenes de alta resolución se midió la distancia interplanar de 3.2424 Å (Figura 56b), la cual coincide con aquella reportada para el plano (111) de una estructura FCC. En la Figura 56c se muestra un patrón de difracción de electrones de área selecta donde se observa la naturaleza policristalina de la muestra y con una estructura cristalina FCC con una estructura de red F-4 3m (JCPDS documento no. 80-0019) de acuerdo a los spots de difracción que corresponden a la familia de los planos (111) y (220) de una estructura FCC.



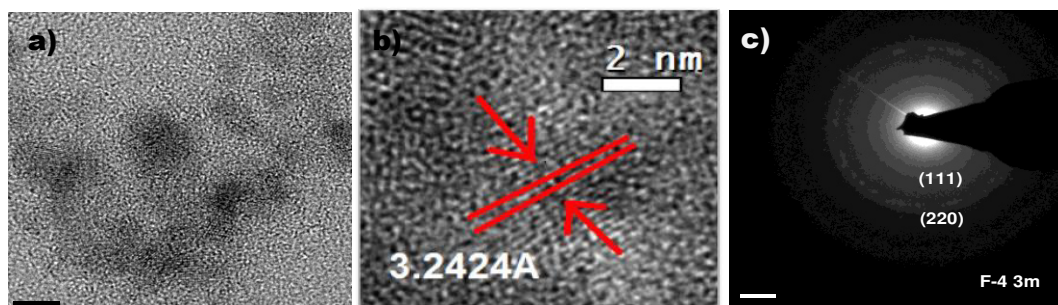


Figura 56. Imágenes de TEM de las dispersiones de CdS sintetizadas en presencia de carragenina  $\kappa$ . a) Vista general de la muestra, b) alta resolución y c) Patrón de Difracción de electrones de área selecta.

Las imágenes de las partículas de CdS sintetizadas sin carragenina  $\kappa$  se presenta en las micrografías de la Figura 57a. Se observó la formación de partículas las cuales aglomeraron por sinterizado formando estructuras de gran tamaño con forma irregular. Se midió la distancia interplanar de  $3.2867 \text{ \AA}$  (Figura 57b), la cual coincide con la distancia interplanar reportada para el plano (111) de una estructura FCC. En la Figura 57c se muestra un análisis de difracción de electrones de área selecta y después del análisis se corroboró que la muestra tiene una estructura cristalina FCC con una estructura de red F-4 3m (JCPDS documento no. 80-0019). Algunos spots de mayor intensidad los cuales al ser indexados corresponden a la familia de planos; (111) y (220).

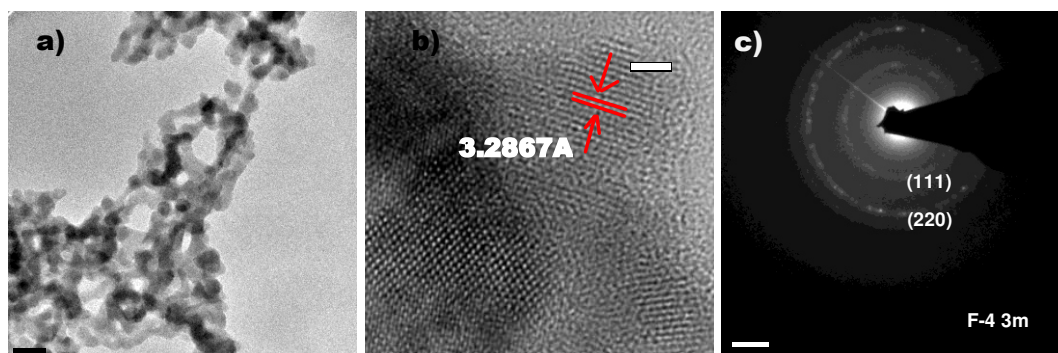


Figura 57. Imágenes de TEM de las dispersiones de CdS observadas a) bajas magnificaciones y b) alta Resolución c) Patrón de Difracción de electrones de área selecta.

Estos resultados muestran la nula estabilización de las Np sin la presencia de estabilizadores presentándose un rápido crecimiento principalmente mediante el mecanismo de sinterizado obteniéndose al final estructuras aglomeradas de gran tamaño con patrones de difracción característicos de los polvos.

El tamaño promedio de las Np presentes en las dispersiones coloidales de ZnO, ZnS y CdS con carragenina  $\kappa$  se encuentra entre los 5 y 10 nm para todos los casos como se muestra en los histogramas de la Figura 58, demostrando un buen control de tamaño presumiblemente por el efecto de recubrimiento de las Np de semiconductor por el biopolímero contrario a las muestras sin carragenina donde la formación de estructuras de gran tamaño es inmediata observándose en todas las micrografías a alta resolución la aglomeración de las partículas mediante sinterizado.

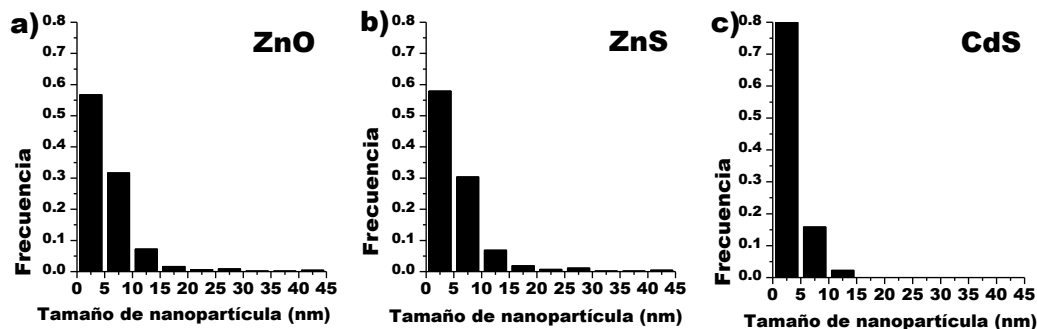


Figura 58. Histogramas de las dispersiones coloidales de a) ZnO con carragenina  $\kappa$  b) ZnS con carragenina  $\kappa$  y d) CdS con carragenina  $\kappa$

### 5.3.2. Mecanismo.

El proceso de precipitación de las Np semiconductoras en presencia de carragenina  $\kappa$  se muestra en la Figura 59. Inicialmente se presenta una rápida precipitación de las Np las cuales inmediatamente interactúan con los iones proveniente de la sal precursora de Zinc y Cadmio siendo de carácter débil dada la rápida precipitación y aglomeración de las Np en las dispersiones coloidales libres de carragenina  $\kappa$ . La presencia del biopolímero favorece el mecanismo de estabilización de tipo electroestérica de la carragenina  $\kappa$  dada su naturaleza polielectrolítica, ésta no se ve afectada en gran medida por el proceso de dializado el cual solo elimina los iones producto de reacción, resultando en bionanocompuestos con fuerte emisión en coloides.

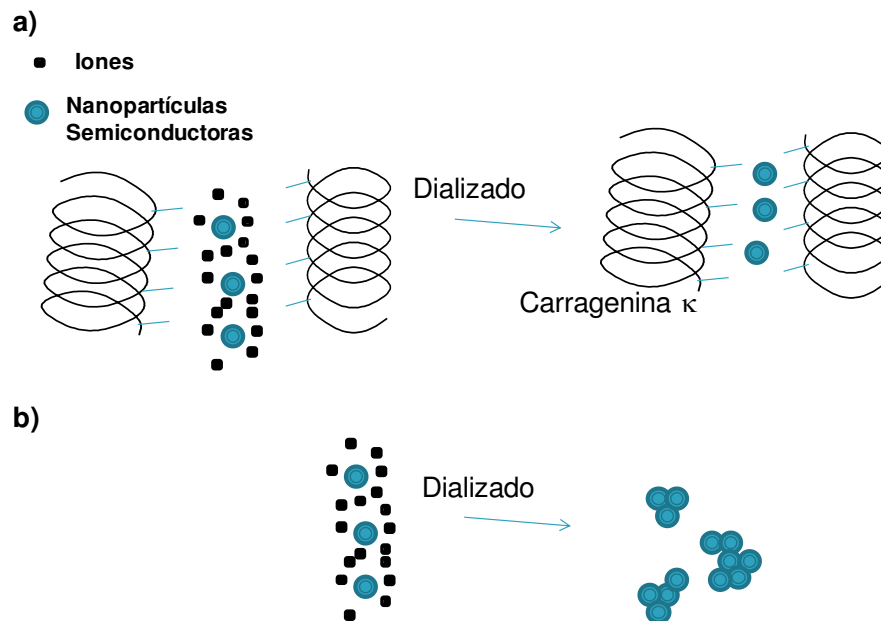


Figura 59. Mecanismo de estabilización a) Np Semiconductoras - carragenina  $\kappa$  b) Np semiconductoras.

### 5.3.3. Propiedades ópticas mediante espectroscopia de UV-VIS y Fotoluminiscencia.

Los espectros de absorción de Uv-Vis de las dispersiones coloidales de carragenina  $\kappa$  con Np. Semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS se muestran en la Figura 60a. Se observó una banda de absorción de luz en alrededor de 350nm para la dispersión coloidal de ZnS reportado por Uekawa y colaboradores para Np de alrededor de los 4nm<sup>49</sup> y de 510nm para la de CdS reportado para sistemas en estado de bulk<sup>50</sup>, mientras que la dispersión coloidal de ZnO presenta un máximo en la absorción a 350nm siendo éste último difícil de interpretar dado el comportamiento amplio y de poca intensidad del espectro, valor previamente reportado para Np de aproximadamente 10nm<sup>51</sup>.

La Figura 60b muestra los espectros de Uv-Vis para las muestras libre de carragenina  $\kappa$ , estos muestran una absorción en 390nm, 450nm y 520nm para el ZnO, ZnS y CdS respectivamente todos reportados para el estado de bulk del material semiconductor<sup>49 50 51</sup> obteniéndose el valor de la banda prohibida resultado que se muestra en la Tabla 5.

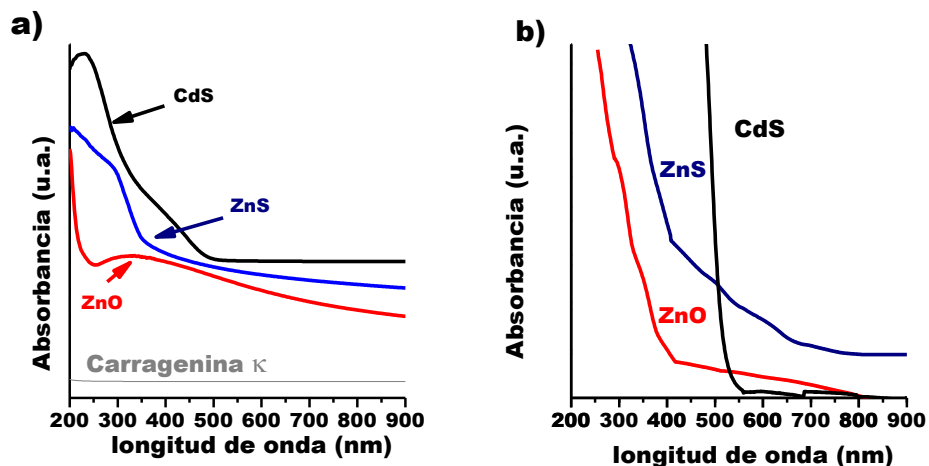


Figura 60. Espectros de Uv-Vis de las dispersiones de ZnO, ZnS y CdS. a) Con carragenina  $\kappa$  b) sin carragenina  $\kappa$ .

La absorción de fotones en los semiconductores resultado de una caracterización mediante espectroscopia de Uv-Vis es atribuible a la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción llamado Banda prohibida (BG) el cual para los semiconductores de ZnO, ZnS y CdS es directo. Mediante el tratamiento de datos se obtuvo los valores de BG para las diferentes muestras y se muestran en la Tabla 5, tanto para las muestras con y sin carragenina  $\kappa$ . Para las dispersiones coloidales de ZnS y CdS con carragenina  $\kappa$  se observo un valor ligeramente menor al reportado teórico lo cual puede ser atribuible al efecto de recubrimiento sobre las Np semiconductoras por parte del biopolímero, para la dispersión coloidal de ZnO con carragenina  $\kappa$  no fue posible obtener el valor de BG por éste método. Las muestras preparadas sin carragenina presentan un valor similar al reportado teórico.

Tabla 5. Valores de energía de Banda prohibida de las dispersiones de semiconductores con y sin carragenina  $\kappa$ .

<b>Semiconductor</b>	<b>Teórico</b>	<b>Con carragenina <math>\kappa</math></b>	<b>Sin carragenina <math>\kappa</math></b>
<b>ZnO</b>	3.37eV	--	3.38eV
<b>ZnS</b>	3.54eV	3.51eV	3.54eV
<b>CdS</b>	2.42eV	2.32eV	2.46eV

Las propiedades fotoluminiscentes de las dispersiones coloidales de Np semiconductoras fueron evaluadas mediante espectroscopia de Fotoluminiscencia. La Figura 61a muestra los espectros de emisión de las dispersiones coloidales de ZnO y ZnS con carragenina  $\kappa$ , presentaron una emisión a una longitud de onda de 390 y 388 nm respectivamente para una excitación a una longitud de onda de 330nm.

La Figura 61b muestra el espectro de emisión de la dispersión coloidal de CdS con carragenina  $\kappa$  la cual presento una emisión a 604nm para una excitación de 450nm. La evaluación de la Fotoluminiscencia también se realizó sobre las dispersiones coloidales libres de carragenina  $\kappa$  sin encontrarse una emisión considerable para los tres semiconductores (ver apéndice).

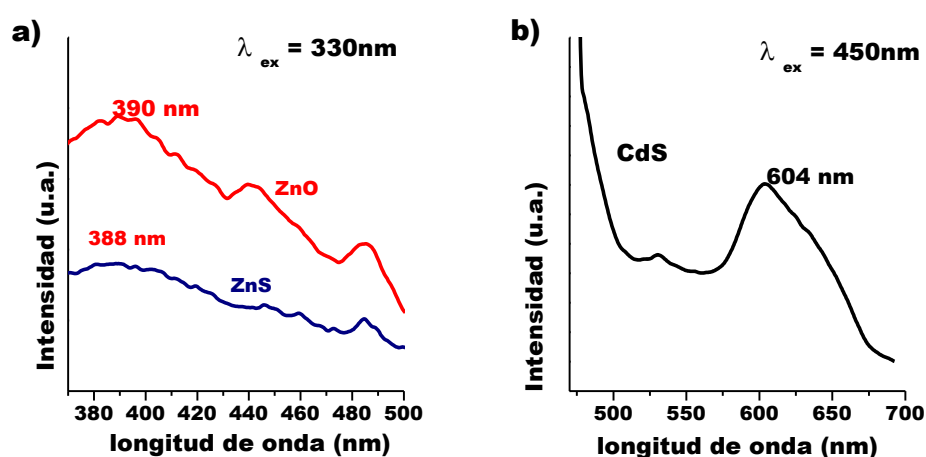


Figura 61. Espectros de fotoluminiscencia de Bionanocompósitos a) ZnO, ZnS b) CdS.

#### 5.4. Películas de carragenina $\kappa$ con Np semiconductoras, evaluación de Propiedades ópticas.

Los espectros de Uv-Vis de las películas de semiconductores de ZnO y ZnS elaboradas mediante evaporación del solvente de las dispersiones coloidales con carragenina  $\kappa$  se muestran en la Figura 62a. Se observó que presentan una absorción en el UV alrededor de los 400nm y 380nm para las dispersiones de de ZnO y ZnS respectivamente.

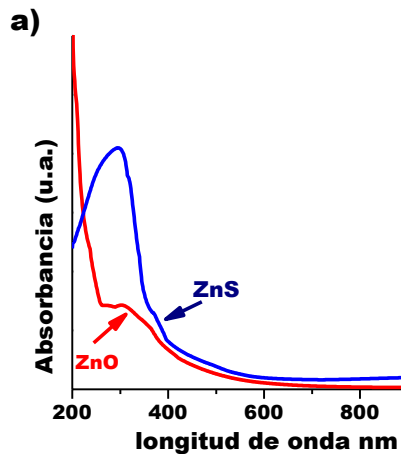


Figura 62.a) Espectros de Uv-Vis de ZnO y ZnS en película.

De los espectros adquiridos se obtuvieron los valores de energía de Banda prohibida (BG) y los resultados se muestran en la Tabla 6. La energía de BG sigue siendo ligeramente menor al reportado teórico.

Tabla 6. Energía de banda prohibida de las películas de semiconductores con carragenina  $\kappa$

Semiconductor	Teórico	Película
ZnO	3.37eV	3.02
ZnS	3.54eV	3.48eV

Las propiedades de emisión de las películas con Np semiconductoras fueron evaluadas mediante Espectroscopia de Fotoluminiscencia. La Figura 63 muestra los espectros de emisión de las películas de ZnO y ZnS con carragenina  $\kappa$ .

La película de ZnO con carragenina  $\kappa$  presentó una emisión a una longitud de onda de 400nm, para una excitación a una longitud de onda de 330nm y para la película de ZnS con carragenina  $\kappa$  se presentó una



emisión a una longitud de onda de 420 nm para una longitud de onda de excitación 388nm lo anterior muestra un desplazamiento en la longitud de onda de excitación para el ZnS con respecto al coloide de 58nm.

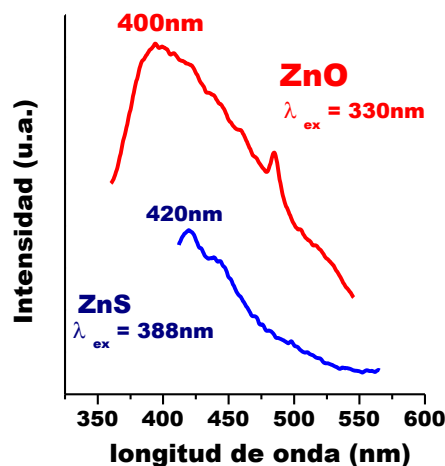


Figura 63. Espectros de fotoluminiscencia de partículas ZnO, ZnS.

Se prepararon películas de carragenina  $\kappa$  incrementando la concentración de precursores de ZnO y ZnS. En la Figura 64a, se muestran los espectros de emisión de la película de ZnO. Al duplicar la concentración de precursor la emisión se desplazó de 400nm que tenía originalmente a 485nm para una longitud de onda de excitación de 330nm. Este resultado sugiere un incremento en el tamaño de las Np debido a la pérdida de estabilización del biopolímero.

La Figura 64b muestra los espectros de emisión de la película de ZnS donde se presenta un comportamiento similar. Se observa una máxima en la emisión de la película a 420nm para una excitación de 388nm y al duplicar la concentración la emisión máxima se da en 465nm para la longitud de excitación mencionada de 388nm. La emisión observada a baja concentración se atribuye principalmente a defectos en la estructura cristalina como vacancias o antiestructurales presentes en las Np y el desplazamiento en la emisión a altas concentraciones de Np es atribuible

principalmente a la recombinación de electrones a las zonas intersticiales del Zn y a los huecos en la banda de conducción debido a la posible agregación de las Np<sup>52</sup>.

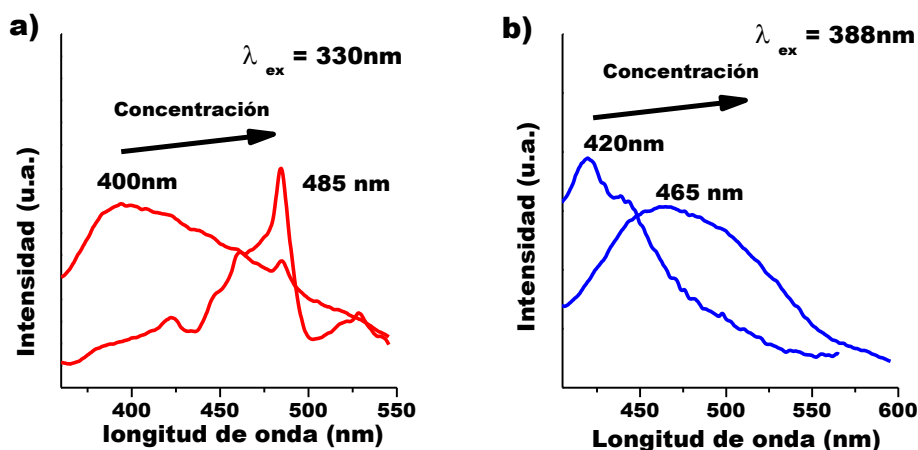


Figura 64. Efecto de elevar la concentración de Np semiconductoras al doble en el Espectros de fotoluminiscencia a) ZnO b) ZnS

Mediante el uso de la técnica de Microscopia de fluorescencia se evaluó la dispersión de las Np semiconductoras y su probable agregación en la matriz de carragenina  $\kappa$ . En la Figura 65a se presenta la imagen de la película de ZnO a alta concentración de precursor sin la aplicación de ningún filtro de luz, se observan zonas oscuras (encerradas en círculos) las cuales se atribuyen a la presencia de aglomerados de Np.

La Figura 65b muestra imágenes de la muestra utilizando un filtro de excitación de 330 a 385 nm y absorción  $< 420\text{nm}$ , las zonas con una emisión en la región azul de la luz, debido a una alta concentración de Np en esa región. la Figura 65c muestra zonas de emisión en el verde con el filtro de excitación de 460 a 495 nm absorción  $< 520\text{nm}$  lo anterior atribuible a la presencia de oxígeno ionizado y algunos autores refieren a vacancias<sup>53</sup> y finalmente la Figura 65d muestra zonas de emisión en el rojo con filtro de excitación de 530-550nm absorción  $< 575\text{nm}$ ,

nuevamente atribuible a emisión por la presencia de vacancias y defectos por la presencia de ZnO en cualquier tamaño<sup>54 55</sup>.

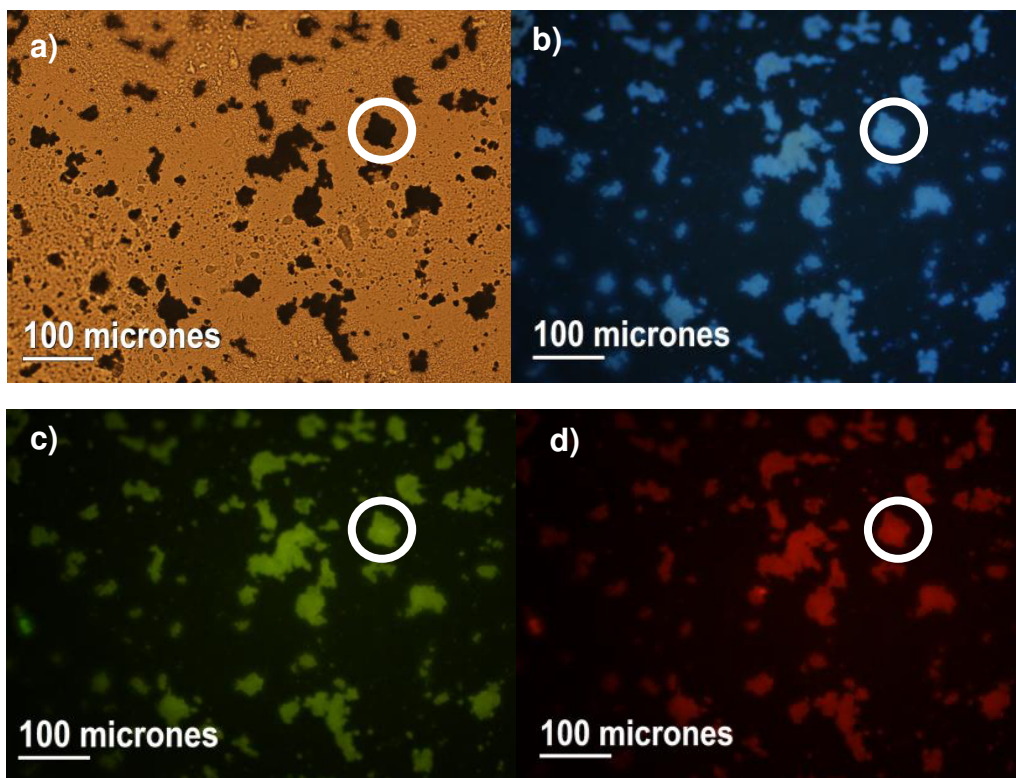


Figura 65. Película de carragenina  $\kappa$  con Np de ZnO a alta concentración de precursor a) Microscopia rango de luz visible sin aplicación de filtro b) Microscopia de fluorescencia filtro de absorción  $< 420\text{nm}$  c) filtro de absorción  $< 520\text{ nm}$  d) filtro de absorción  $< 575\text{nm}$ .

Las micrografías de la película de carragenina  $\kappa$  con Np de ZnS se muestran en la Figura 66, en el inciso a se presenta la imagen de la película de ZnS a alta concentración de precursor sin la aplicación de ningún filtro de luz, no se observan zonas oscuras(encerradas en círculos) indicativo de una mejor dispersión de las Np; la Figura 65b muestra una película con una fuerte emisión en la región azul de la luz atribuible a vacancias y a la recombinación hueco-electrón presentes en las Np<sup>56</sup>, lo anterior con la aplicación del filtro de excitación de 330 a 385 nm y absorción  $< 420\text{nm}$ , la Figura 65c y d muestra una película con poca emisión en el verde con el filtro de excitación de 460 a 495 nm absorción

< 520nm y de similar el inciso d muestra una película con poca emisión en el rojo con filtro de excitación de 530-550nm absorción < 575nm, algunos autores refieren ésteeste comportamiento a centros activos, a vacancias, o intersticiales asociados a las nánoestructuras<sup>57</sup> o a impurezas presentes<sup>58</sup>.

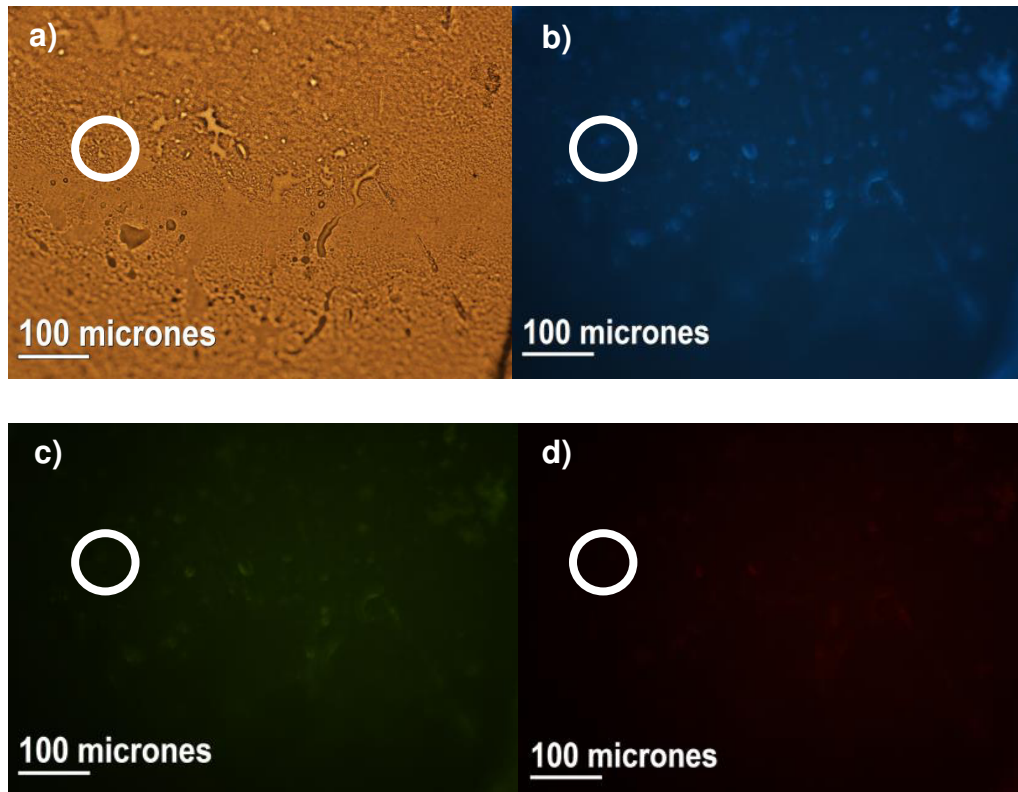


Figura 66. Película de carragenina  $\kappa$  con Np de ZnS a alta concentración de precursor a) Microscopia rango de luz visible sin aplicación de filtro b) Microscopia de fluorescencia filtro de absorción < 420nm c) filtro de absorción < 520 nm d) filtro de absorción < 575nm.

Estos resultados muestran una mejor dispersión de las Np de ZnS en la carragenina  $\kappa$ , siendo mayor la emisión en el azul y disminuyendo conforme se cambian los filtros a verde y rojo mostrando un mejor control en el tamaño de partícula, pero en general la emisión es baja comparada con el ZnO, esto puede ser debido a un mejor recubrimiento de las Np de ZnS en presencia de el biopolímero lo cual mejora la distribución de las Np<sup>59</sup>.

#### **5.4.1. Películas de carragenina $\kappa$ con Np semiconductoras, evaluación de Propiedades térmicas.**

Para poder estudiar la interacción entre las NP y la carragenina  $\kappa$  se estudió el comportamiento térmico mediante la técnica de análisis termogravimétrico (ATG), ver apéndice. La Figura 67 muestra los termogramas de la carragenina  $\kappa$ , y el de las películas de carragenina  $\kappa$  con Np de ZnO y la carragenina con Np de ZnS. El termograma de la carragenina  $\kappa$  (Figura 67) presenta un comportamiento similar al reportado en literatura<sup>60</sup>, inicialmente se tiene una pérdida de humedad estructural hasta los 188°C, seguido de la descomposición del biopolímero hasta 304°C donde se incrementa rápidamente la pérdida del hasta los 397°C donde se alcanza una pérdida en peso del 70%.

Los termogramas de las películas con Np de ZnO y Np de ZnS presentaron tres pérdidas de peso identificadas mediante DTG (apéndice),. inicialmente se tiene una pérdida de humedad estructural más acelerada terminando en 173°C en ambas películas, seguido de dos descomposiciones parciales del Bionanocompósito, en la primera se alcanza una pérdida del 50% en peso para la película con Np de ZnO a los 448°C y para la película con Np de ZnS a los 414°C. Finalmente se presenta una pérdida en peso del 70% a los 512°C para la película con Np de ZnO y de 757°C para la película de Np de ZnS. Esta diferencia en la estabilidad térmica de los bionanocompuestos puede ser atribuible a que el biopolímero en presencia de las Np forma estructuras complejas consistentes en bloques compactos con estructuras de doble hélice<sup>18</sup>.

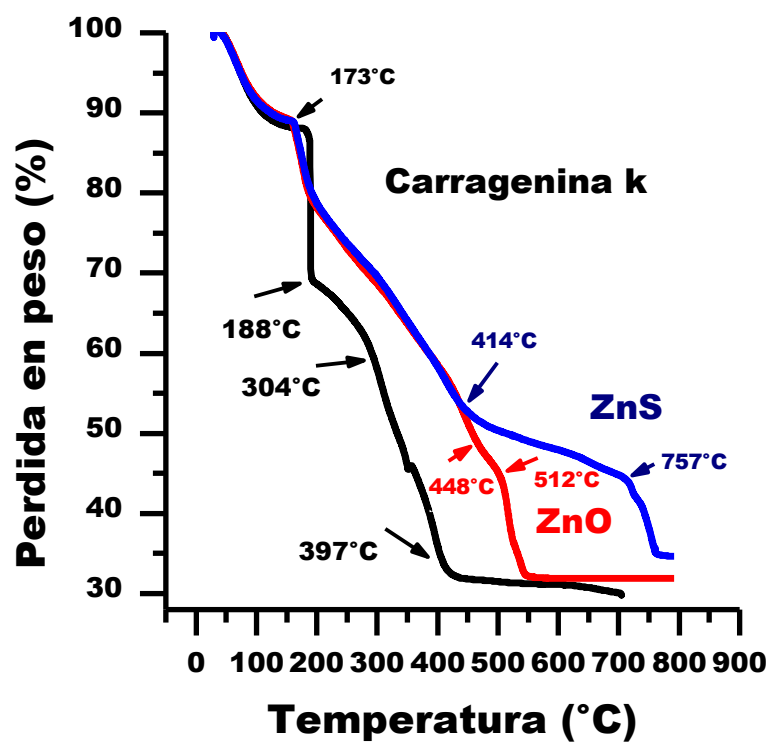


Figura 67. Análisis termogravimétrico de las películas de carragenina  $\kappa$  pura, carragenina  $\kappa$  con Np de ZnO, carragenina  $\kappa$  con Np de ZnS.

#### 5.4.2. Seguimiento de la estructura Química.

Los cambios estructurales del biopolímero por efecto de la precipitación in-situ de las Np semiconductoras se siguieron con la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR y XPS.

Los espectros obtenidos para el análisis de la estructura química de la carragenina  $\kappa$  mediante FTIR se muestra en la Figura 68. Para la carragenina  $\kappa$  se presentan las vibraciones características<sup>61</sup> (Figura 68a) en  $1260\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del grupo éster sulfónico ( $\text{O-SO}_3^-$ ) traslapada con el doblamiento del grupo OH a  $1254\text{ cm}^{-1}$ ; a  $1150\text{ cm}^{-1}$  se presenta el estiramiento de la unión glucosídica de la carragenina y una banda de menor intensidad a  $895\text{ cm}^{-1}$  de flexión; a  $1070\text{ cm}^{-1}$  la banda de flexión del C-OH y a  $1030\text{ cm}^{-1}$  aquella que corresponde a la vibración de estiramiento del C-C,  $928\text{ cm}^{-1}$  de la sección anhidro galactosa. La sección C-SO presenta una vibración a  $845\text{ cm}^{-1}$  y por último una banda de baja intensidad a  $805\text{ cm}^{-1}$  asignada a trazas de carragenina iota presente en el biopolímero.

Los espectros de la carragenina  $\kappa$  con Np de ZnO y ZnS se muestra en la Figura 68b y c respectivamente. Ambos son muy similares al de la carragenina  $\kappa$  y aun después de analizar la intensidad de las bandas no se identificaron diferencias significativas en la estructura del biopolímero por efecto de la precipitación in-situ de las Np semiconductoras de ZnO y ZnS.

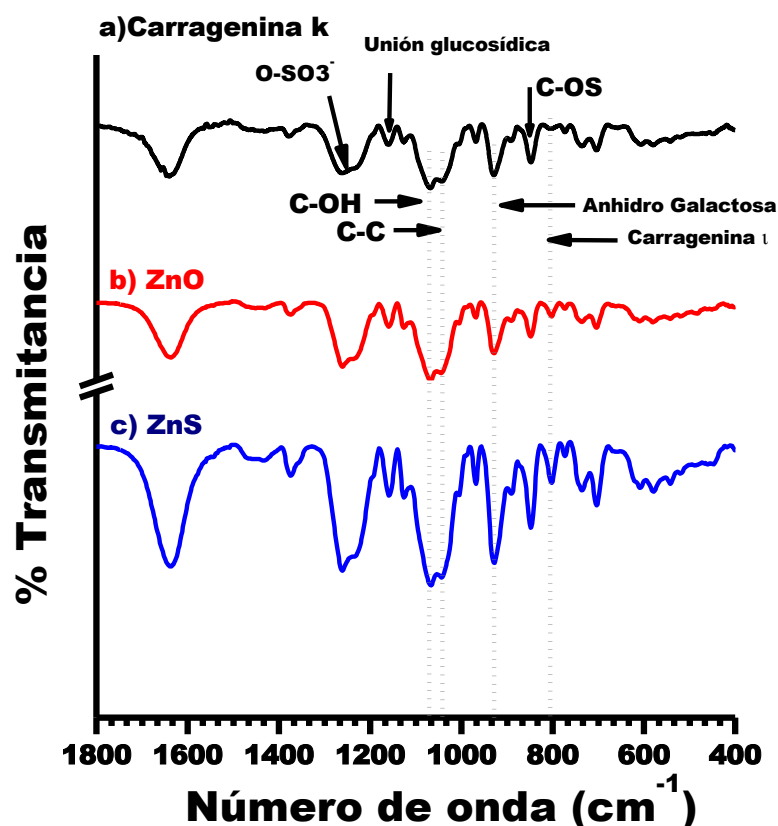


Figura 68. Espectros de FTIR de la carragenina  $\kappa$ , a) pura y dializada, b) carragenina  $\kappa$  con Np ZnO c) carragenina  $\kappa$  con Np ZnS.

Así mismo los resultados anteriores se repiten para la caracterización mediante FTIR de las muestras con Np de CdS lo cual muestra que aparentemente la carragenina no se ve afectada por el proceso de precipitación en situ de las Np semiconductoras, lo cual no concuerda con la pérdida de la capacidad de hacer películas estables del biopolímero por el efecto de la presencia de las Np de CdS, de lo anterior se hace necesario una caracterización mediante XPS mostrada a continuación.

Se realizó un análisis mediante la técnica de XPS de la carragenina  $\kappa$  y los bionanocompuestos con Np semiconductoras. En la Figura 69 se presenta el barrido amplio de XPS de las películas de carragenina  $\kappa$  y carragenina  $\kappa$



con Np de ZnO, Np de ZnS y Np de CdS. La carragenina  $\kappa$  presenta los picos de fotoemisión del C1s y el O1s localizados en 284eV y 531 eV respectivamente así como la presencia del pico de fotoemisión S2p<sub>3/2</sub> a 168.6 eV correspondiente al azufre del grupo sulfónico. Adicionalmente para los bionanocompuestos con ZnS y ZnO se observó la presencia de los pico de fotoemisión a 1021eV y 1045eV atribuibles a la presencia del Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>1/2</sub> respectivamente. Por último, para el bionanocompuesto con CdS aparecen los picos de fotoemisión a 405eV y 411.6eV atribuibles a la presencia del Cd 3d<sub>5/2</sub> y Cd 3d<sub>3/2</sub> respectivamente.

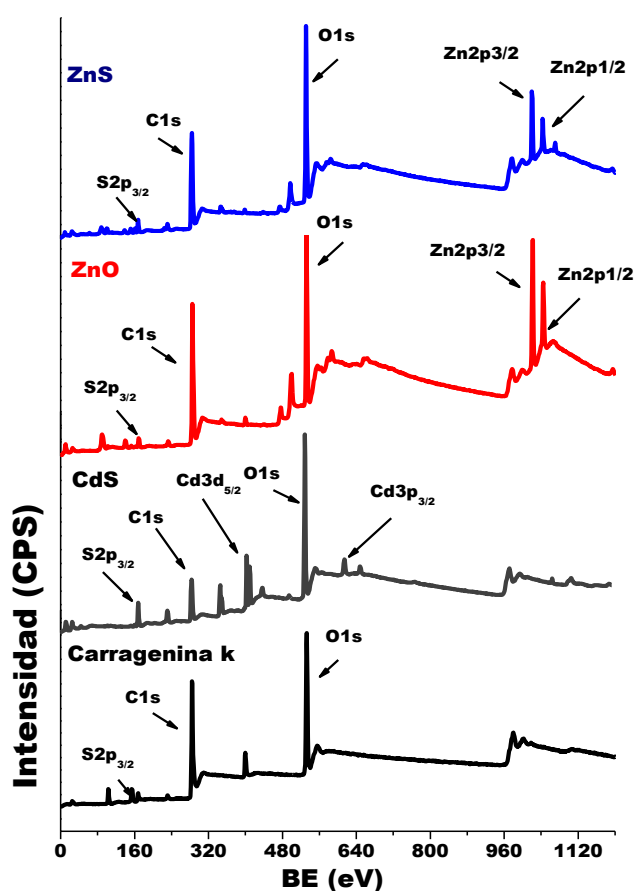


Figura 69. Barrido amplio de XPS de la carragenina  $\kappa$ , carragenina  $\kappa$  con Np ZnO, Np de ZnS y Np de CdS.

La Figura 70 presenta el barrido de alta resolución del C1s deconvolucionado para las distintas muestras. El espectro de la

carragenina  $\kappa$  fue deconvolucionado en 3 picos de fotoemisión a 284 eV, 285.5 eV y 287.8 eV correspondientes a los enlaces C-C/C-H, C-O y O-C-O respectivamente. Para las películas de carragenina  $\kappa$  con Np semiconductoras los espectros se deconvolucionaron en 4 picos de fotoemisión a 284 eV, 285.5 eV y 287 eV y 288 eV correspondientes a los enlaces C-C/C-H, C-O, O-C-O, y COOH. La presencia de un nuevo pico de fotoemisión, está asociado al cambio en la estructura química del biopolímero lo cual sugiere una depolimerización del material<sup>43</sup>.

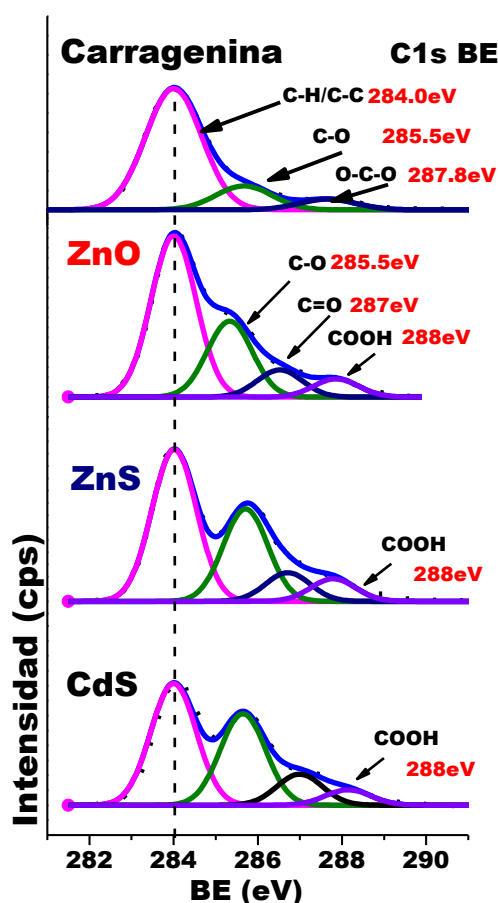


Figura 70. Espectros de alta resolución de XPS del C1s de la carragenina  $\kappa$  pura y la carragenina  $\kappa$  con Np semiconductoras..

La Figura 71a presenta el espectro de XPS de alta resolución del O1s, para todas las dispersiones de Np semiconductoras y para la carragenina

$\kappa$  purificada por diálisis. El espectro de la carragenina  $\kappa$  fue deconvolucionados en dos picos de fotoemisión correspondientes al C-O-C y al C-OH/S-O a 532.3 eV y 530.3 eV respectivamente. Los espectros deconvolucionados del O1s para las muestras con carragenina  $\kappa$  y Np semiconductoras muestran 3 picos de fotoemisión correspondientes al C-O-C, C-OH/S-O y al COOH en las posiciones 532.0 eV y 531 eV y 529.5 eV respectivamente. Por otro lado la intensidad total de los picos de fotoemisión del O1s sufre un aumento del 6%, del 113% y del 207% para la precipitación in situ de las Np de ZnO, Np de ZnS y Np de CdS respectivamente. La BE O1s de la muestra con Np de ZnO se ha reportado previamente en 530.3 eV<sup>62</sup> lo cual probablemente se traslapa con la señal C-OH/S-O de la carragenina. La formación de un tercer pico de fotoemisión COOH y el aumento en intensidad de la señal del pico de fotoemisión C-OH/S-O por efecto de las condiciones de síntesis de las Np semiconductoras corrobora la depolimerización de la carragenina  $\kappa$ .

La Figura 71b, muestra los espectros deconvolucionados para el azufre contenida en la carragenina  $\kappa$  pura, se presentan los picos de fotoemisión a 166.8 eV y 168 eV correspondientes a S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> respectivamente del azufre en su forma como grupo sulfónico SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En los espectros de las películas de carragenina  $\kappa$  con Np semiconductoras se presentan nuevamente los picos de fotoemisión correspondientes al grupo sulfónico S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> a 167.8 eV y 169 eV respectivamente y aparecen dos nuevos picos de fotoemisión en 161.2 eV y 162.4 eV y corresponden a S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> del azufre en sulfuro S<sup>2-</sup> productos de la reacción de precipitación de las Np. Los picos de fotoemisión del grupo sulfónico experimentan un corrimiento de 1eV lo cual sugiere la formación de uniones entre las NP semiconductoras y el biopolímero, fue similar al observado por Chen y colaboradores<sup>63</sup>.

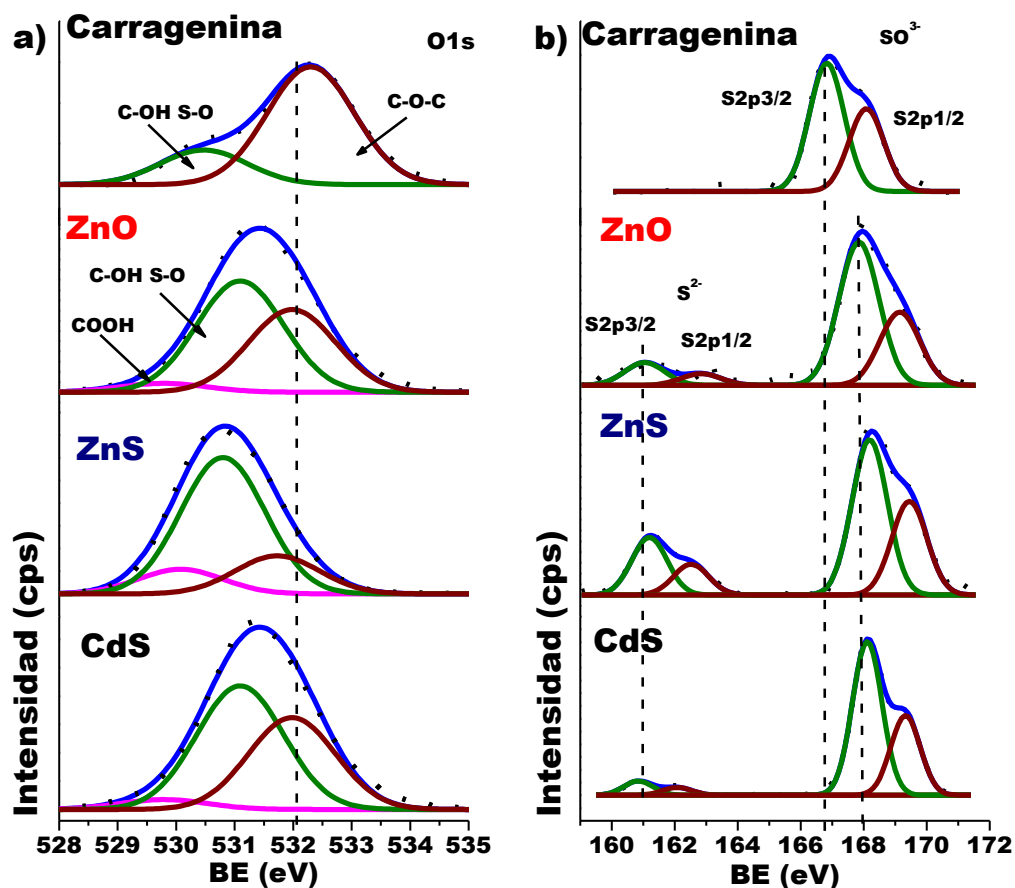


Figura 71. Película de carragenina  $\kappa$  pura y con Np semiconductoras , Barrido amplio en el espectro a) O1s b) S2p.

En la Figura 72a y b se muestran los espectros de alta resolución de XPS del Zn2p<sub>3/2</sub> y Zn2p<sub>1/2</sub> los cuales para la muestra con Np de ZnO y carragenina  $\kappa$  los picos de fotoemisión se localizaron en 1020.8eV y 1043.8eV respectivamente. Estos valores son ligeramente menores a los obtenidos para el ZnS con carragenina  $\kappa$  los cuales se localizaron en 1021.4eV y 1044.4eV respectivamente. Se ha reportado que el desplazamiento en el pico de fotoemisión corresponden a la formación del ZnO<sup>64</sup>, en ambos casos los picos de fotoemisión corresponden a los reportados previamente para las Np de ZnO y ZnS <sup>65 66</sup>.

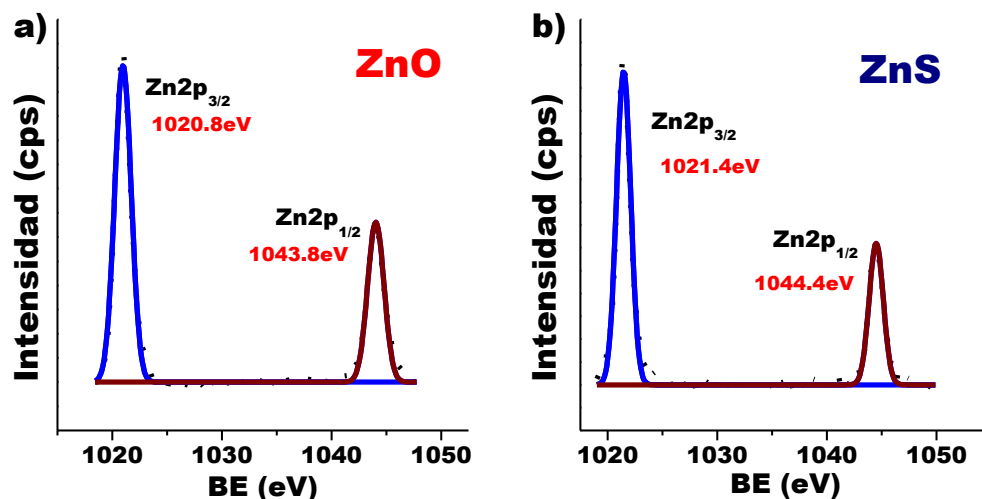


Figura 72. Película de carragenina κκ y con Np semiconductoras, Barrido amplio en el espectro a) Zn2p del ZnO b) Zn2p de ZnS.

Para la muestra de CdS (polvo) la presencia Cadmio se muestra en el barrido angosto de la Figura 73 por los picos de fotoemisión a 404.8 eV y 411.7 eV correspondientes a Cd3d<sub>5/2</sub> y Cd3d<sub>3/2</sub>, respectivamente, corresponden a los reportados previamente en literatura<sup>67</sup>.

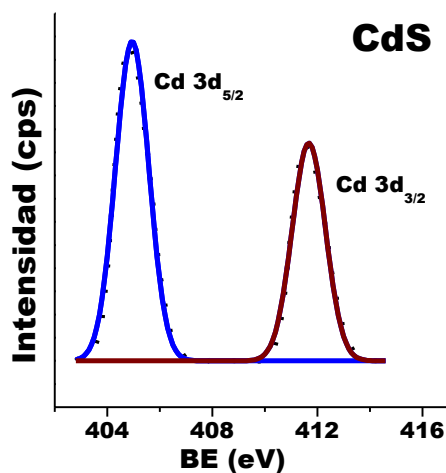


Figura 73. Espectro de alta resolución de XPS de Cd3d de la Película de carragenina κκ con Np semiconductoras,

Los resultados de XPS muestran que durante la reacción de precipitación de las Np semiconductoras se presenta un proceso de depolimerización de la carragenina  $\kappa$  mediante el rompimiento de las uniones glucosídicas C-O-C dado el incremento en la formación de enlaces C-OH y COOH que se muestran en los espectros de C1s O1s. así mismo la presencia de las Np modifica la estructura de doble hélice de la carragenina dado el deslizamiento de la BE del grupo sulfónico. Estos resultados también son corroborados mediante un aumento en la intensidad en general de los picos de fotoemisión en O1s. Por otro lado, la presencia de Np se muestra en los valores encontrados ligeramente menores a los reportados para la señales de los picos de fotoemisión del Zinc y Cadmio en los espectros de fotoemisión.

El estudio mediante FTIR no arroja como resultado el cambio en la estructura del biopolímero se ha reportado que solamente bajo condiciones fuertes de degradación se logran obtener modificaciones en las intensidades de las bandas de los polisacáridos<sup>68 69</sup> principalmente la presencia del grupo carboxílico no puede ser determinada claramente en los FTIR, dado que éste grupo se presenta regularmente alrededor de  $1715\text{ cm}^{-1}$  siendo posiblemente traslapada con la señal de alta intensidad de  $1640\text{ cm}^{-1}$  atribuible a el agua estructural presente en la carragenina <sup>70</sup> que se muestra en la Figura 68.

#### 5.4.3. Películas de bionanocompuestos carragenina $\kappa$ variando la concentración de ZnS

Se realizó un estudio del comportamiento de las películas de carragenina  $\kappa$  con Np de ZnS en función de la concentración de precursor. La Figura 74a muestra las películas de los bionanocompuestos y en la Figura 74b se presentan las películas bajo una lámpara de Uv de 365nm, donde se muestra la capacidad de emisión de las películas con ZnO señal de la presencia de Np semiconductoras, comparada contra la nula emisión de la película de carragenina  $\kappa$  pura.

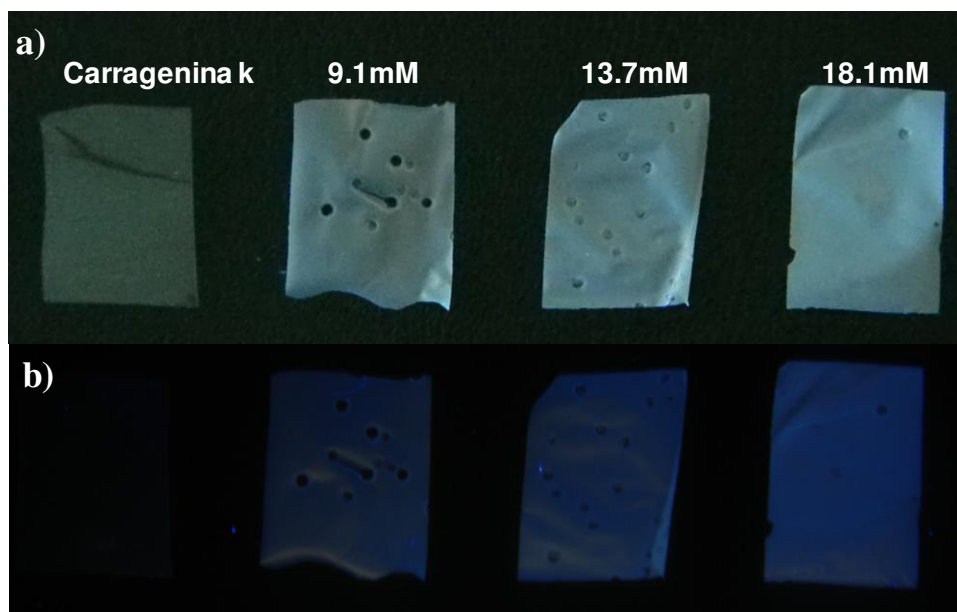


Figura 74. a) Fotografías de las película de carragenina  $\kappa$  pura y con Np de ZnS a tres diferentes concentraciones b) Bajo la lámpara UV. ( $\lambda=365$  nm)..

Las películas a diferentes concentraciones fueron evaluadas mediante espectroscopia de Uv-Vis y se obtuvieron los espectros de absorción de Uv-Vis de la Figura 75a. Los espectros presentan una absorción alrededor de los 350 nm y tienen un valor de energía de banda prohibida de alrededor de 3.49eV en las 3 concentraciones elaboradas (Figura 75b). Se observó una absorción pronunciada del espectro en la zona del ultravioleta atribuible a la banda prohibida producto de la transición par electrón-hueco para el ZnS se ha reportado que las impurezas superficiales es mayor en las Np y éstas afectan el valor del BG obteniéndose un valor menor al reportando <sup>71</sup>.

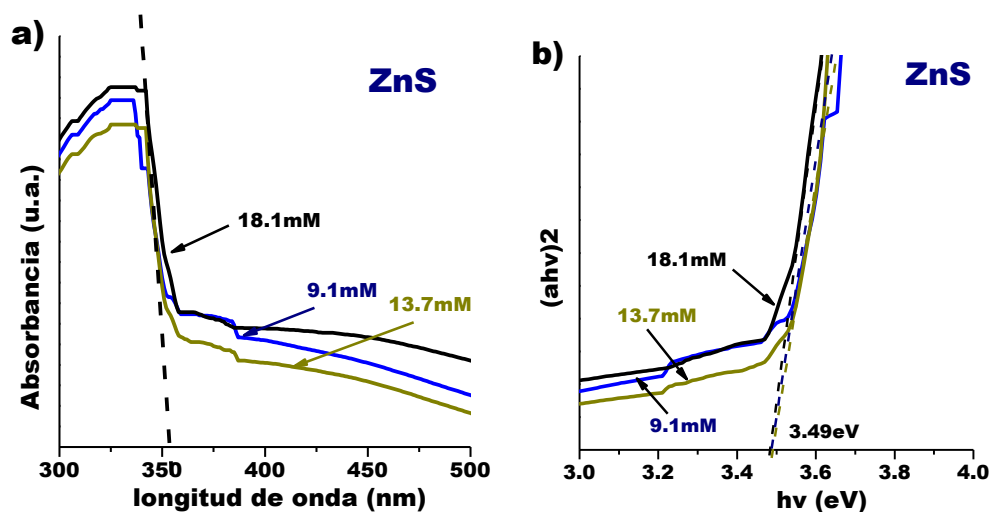


Figura 75. a) Espectros de Uv-Vis del ZnS b)Band Gap del ZnS.

Las propiedades de emisión de las películas con Np semiconductoras fueron evaluadas mediante espectroscopia de Fotoluminiscencia. La Figura 76 muestra los espectros de emisión de las películas de carragenina  $\kappa$  con ZnS a diferentes concentraciones. La película de carragenina  $\kappa$  a una concentración de 9.1mM de ZnS presentó una emisión a una longitud de onda de 410nm, la de 13.7mM de ZnS presentó una emisión a una longitud de onda de 415nm y la de 18.1mM de ZnS presentó una emisión a una longitud de onda de 420nm, todas excitadas



con una longitud de onda de 380nm y para la película de carragenina  $\kappa$  no se presento emisión dentro del espectro evaluado.

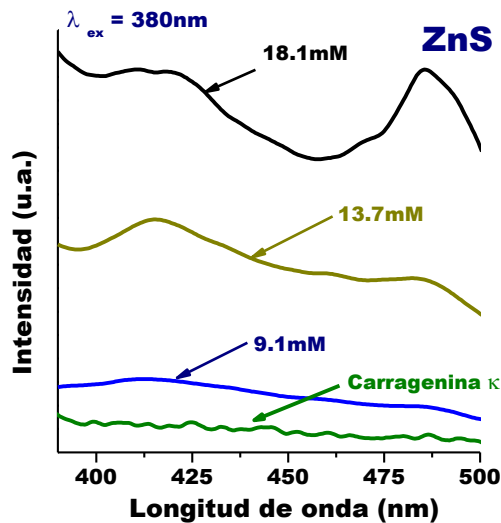


Figura 76. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de las películas de ZnS a diferentes concentraciones y para la carragenina pura.

Este resultado concuerdan con la emisión de las películas bajo una lámpara de luz UV donde en los tres casos la emisión se da en un rango de 410 a 420nm atribuible principalmente a defectos en la estructura cristalina como vacancias o antiestructurales característicos de las Np y el desplazamiento en la emisión a aun valor mayor de 485 nm de longitud de onda atribuible principalmente a la recombinación de electrones a las zonas intersticiales del Zn y a los huecos en la banda de conducción debido a la posible agregación de las Np<sup>52</sup>.

Las películas fueron observadas mediante Microscopia de fluorescencia, como blanco se evaluó una película libre de partículas semiconductoras. Las micrográficas de la película de carragenina  $\kappa$  se muestran en la Figura 77, el inciso a la primera imagen corresponde a la película sin la aplicación de ningún filtro de luz, no se observan zonas oscuras se muestra una

película uniforme con algunos relieves de rugosidad, la segunda imagen del inciso a muestra una película con nula emisión con la aplicación de un filtro de excitación de 530-550nm absorción  $< 575\text{nm}$ .

En la Figura 77 (b,c,d) se muestran Las películas de carragenina  $\kappa$  con Np de ZnS a las diferentes concentraciones donde las imágenes de la derecha corresponden a las películas sin la aplicación de ningún filtro presentándose zonas con diferente coloración, y las imágenes de la izquierda corresponden a una emisión de hasta 575nm de las películas excitadas con una longitud de onda de 530 a 550nm las cuales muestran mayor emisión al incrementar la concentración y la formación de zonas de mayor intensidad señal de aglomerados y zonas oscuras presumiblemente libres de Np.

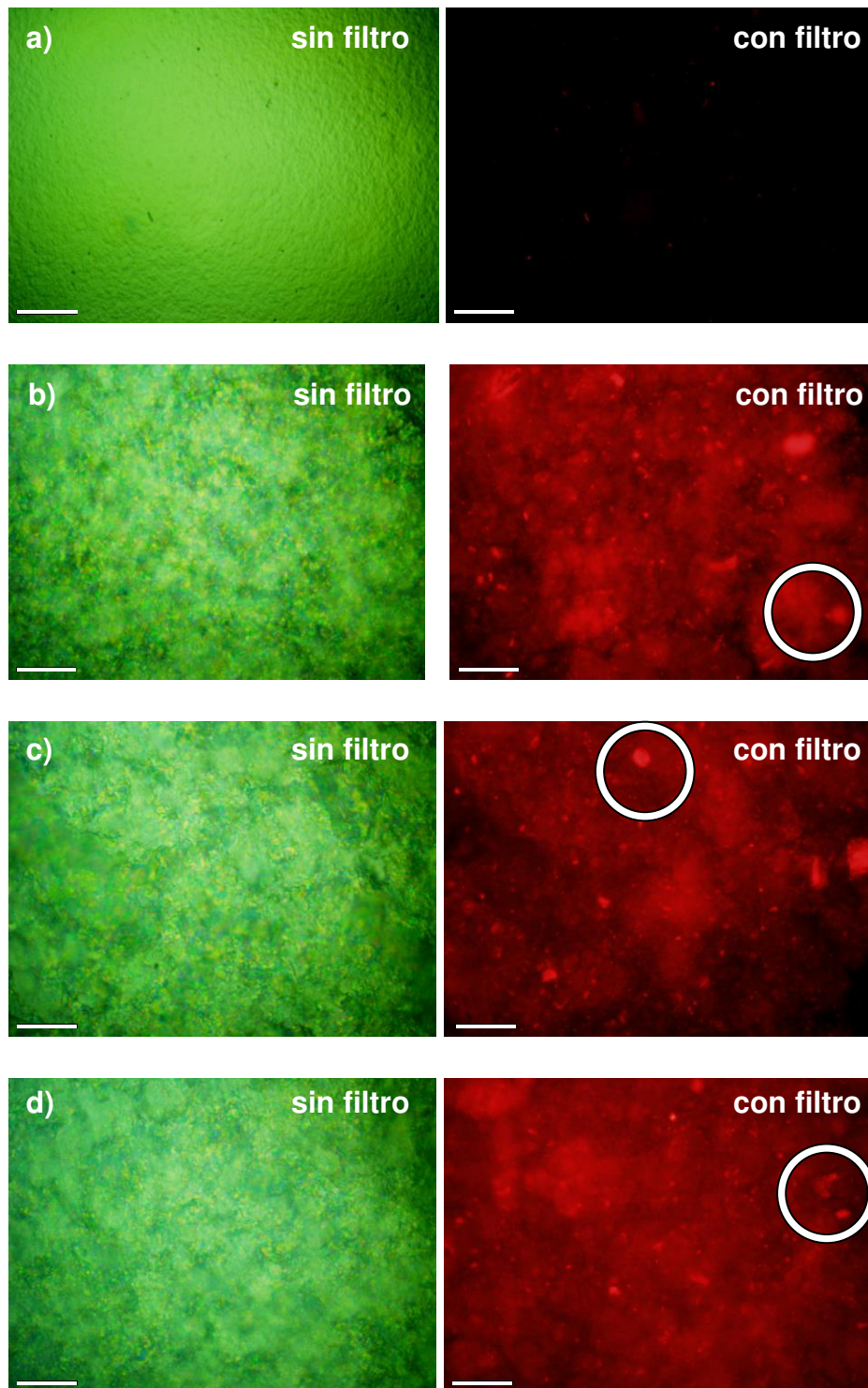


Figura 77. Microscopia de Fluorescencia rango de luz visible y con filtro absorción < 575nm n a) carragenina κ b) 9.1mM ZnS c)13.7 mM d)18.1 mM ZnS.

En la Figura 78 se presentan las micrografías de SEM de las superficies fracturadas de las películas de carragenina  $\kappa$  y carragenina  $\kappa$  con Np de ZnS. Se observó que para la carragenina  $\kappa$  se formó una película compacta libre de zonas porosas, sin embargo se observa un comportamiento de fractura dúctil. Sin embargo conforme se incrementa el contenido de NP de ZnS en la película la fractura tiene un comportamiento frágil (Figura 78b, c, d). Es muy probable que las Np dispersas en la matriz de carragenina  $\kappa$  actúen además como carga incrementando la rigidez. Además se observó que conforme aumenta la concentración durante el secado la película tiende a formar estrías que se alinean, esto posiblemente debido a que las partículas interactúan con las moléculas del biopolímero favoreciendo un ordenamiento que permanece incluso después del secado<sup>72</sup>.

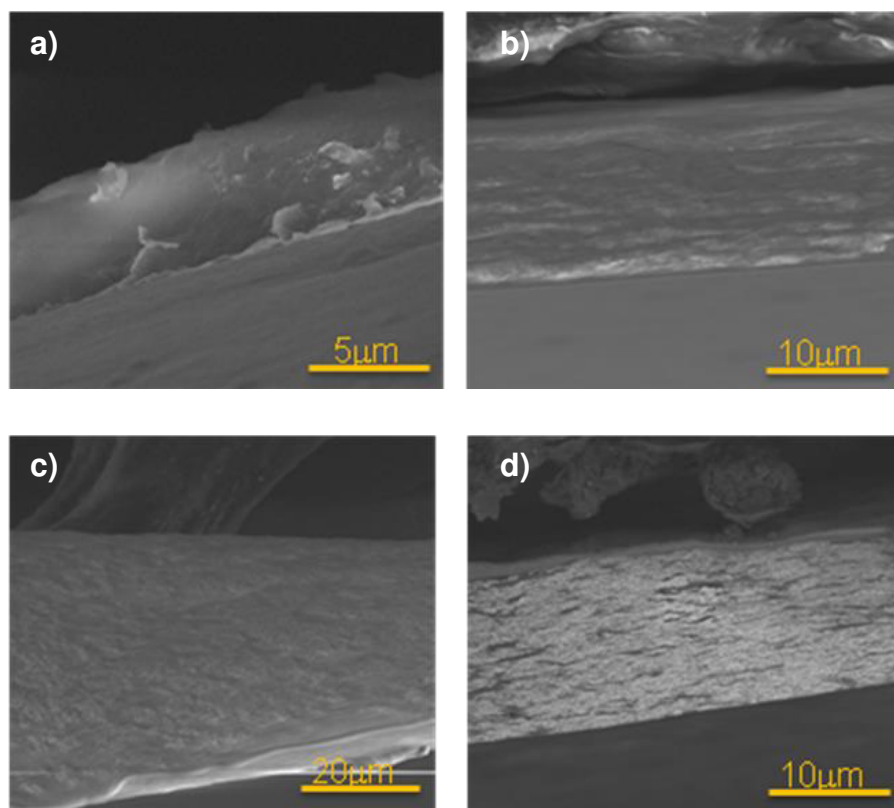


Figura 78. SEM a) carragenina  $\kappa$  libre de Np., b) carragenina  $\kappa$  con 9.1 mM Np ZnS c) carragenina  $\kappa$  con 13.7 mM Np ZnS d) carragenina  $\kappa$  con 18.1 mM Np ZnS.

## **5.5. Bionanocompuestos de Np metálicas en nanofibras de quitosano.**

La investigación que se realizó sobre medios de soporte para las Np con Biopolímeros naturales incluyó la preparación de nanofibras de quitosano con Np de plata sintetizados in situ mediante electrohilado.

### **5.5.1. Preparación de fibras de quitosano por electrohilado**

A pesar de la intensa investigación en la preparación de nanofibras de biopolímeros<sup>36-73-74-75</sup>, ésta aun sigue siendo un reto. Para la obtención de nanofibras de quitosano por Electrohilado sin el uso de polímeros acarreadores se probaron diferentes solventes capaces de disminuir las interacciones intermoleculares del quitosano y evitar la formación de geles.

Se trabajó con ácido acético y ácido fórmico a alta concentración y a diferentes condiciones de Electrohilado. El Quitosano empleado fue de medio peso molecular y quitosano depolimerizado en medio fuertemente alcalino, sin embargo el resultado siempre fue la formación de gotas en lugar de fibras como se muestra en la Figura 79.

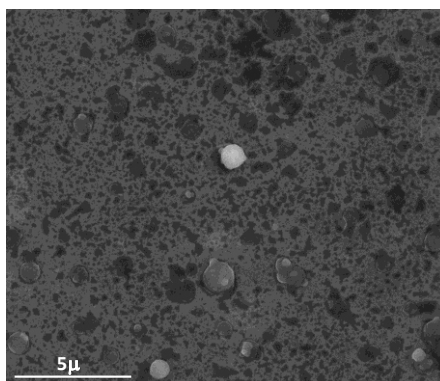


Figura 79. SEM de una muestra electrohilada de solución de quitosano en ácido acético al 70% donde se muestra las estructuras de gotas formadas.

La formación de gotas durante el electrohilado con ácidos como el acético y fórmico puede ser debido a que durante el proceso de dilución con ácidos monocarboxílicos se forman sales con estructuras cristalinas compactas <sup>76</sup> formando geles muy resistentes. Esta solución al ser sometida a la evaporación rápida de solvente en el electrohilado conserva la forma contraída resultando en gotas depositadas en el panel. Es posible que éste efecto se vea incrementado al realizar el proceso de depolimerización ya que al reducir el peso molecular del polímero puede perder la capacidad de formar fibras.

Se logró la obtención de nanofibras mediante electrohilado de una solución del 3% de quitosano en ácido trifluoroacético (TFA) concentrado. El resultado fue una película de fibras como se muestran en la Figura 80, las condiciones de operación empleadas fueron una velocidad de flujo de 0.01 ml/hr, una distancia de separación panel-jeringa de 15 cm y un voltaje de 18KV. Las imágenes de SEM de las nanofibras de quitosano (QF) se muestran en la Figura 81b. Se obtuvo un diámetro de entre 50nm y 350 nm con una longitud de varias micras (Figura 81c), el principal defecto es la presencia de gotas debido a la ruptura del cono de Taylor.

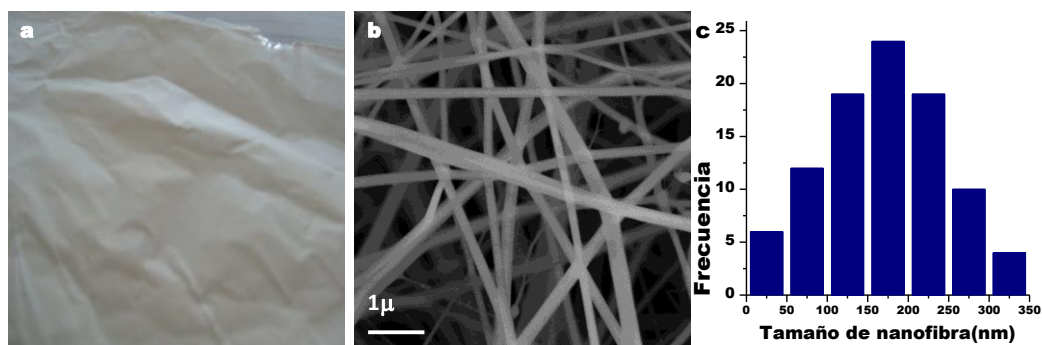


Figura 80. a) Fotografía digital de las nanofibras de quitosano electrohiladas sobre un panel de Aluminio, b) Imagen de SEM en electrones secundarios de las nanofibras de quitosano, c) Histograma de las nanofibras de quitosano.

El ácido TFA como solvente permitió la obtención de nanofibras de quitosano ya que a diferencia de los ácidos monocarboxílicos anteriores, el ácido TFA forma una sal con el grupo amino del quitosano <sup>76-77</sup>, la cual posiblemente rompe la estructura cristalina del biopolímero mas la contribución de la evaporación rápida del ácido durante el proceso.

#### **5.5.2. Preparación del bionanocompuesto de quitosano con Np de Ag.**

Como solventes del nitrato de plata, se empleo primeramente el agua pero para no afectar drásticamente la formación de las fibras resultando gotas se modifico la solución con la incorporación de otro solvente. Se preparó una solución de Dimetil Sulfóxido (DMSO) a una concentración de 50µl por cada 5ml de solución de TFA/Quitosano. Bajo éstas condiciones se permite la formación de nanofibras como se muestra en la Figura 81a (QFDMSO) observándose algunos defectos como gotas y unión entre fibras señal de que la velocidad de evaporación del solvente se vio modificada presentándose una cantidad de defectos mayor al aumentar el contenido de DMSO.

Se obtuvieron nanofibras de quitosano con precursor a alta y baja concentración en DMSO (QFAg a 0.3M y QFAg a 1.5M). Las imágenes de SEM se muestran en la Figura 81b y c. Se observó que los defectos de gotas disminuyen por la incorporación de un precursor metálico. Sin embargo, al incrementar la concentración los defectos tales como gotas y uniones entre las fibras aparecen nuevamente.



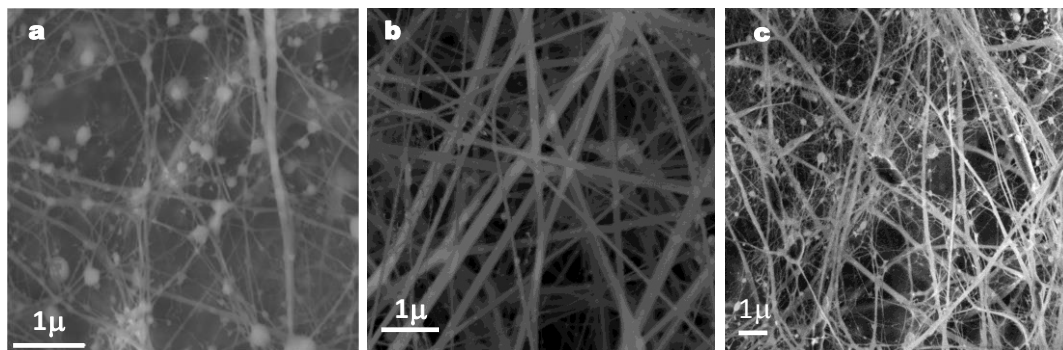


Figura 81. Imágenes de SEM en electrones secundarios a) QFDMSO, b)QFAG0.3, c) QFAG1.5.

Como se puede apreciar en la Figura 81 el empleo de un solvente polar modifica la capacidad de electrohilado posiblemente por la formación de fuertes puentes de hidrógeno que forman geles con el quitosano<sup>78</sup>. La presencia de iones del precursor metálico redistribuye la carga posiblemente por quelatación<sup>37</sup> del ion plata en el grupo amino del quitosano permitiendo mejor la calidad de la fibra a bajas concentraciones de precursor pero incrementándose los defectos nuevamente a altas concentraciones lo cual nos indica que el procesamiento del bionanocompuesto es un compromiso entre cantidad y tipo de solventes adicionales y precursores.

### **5.5.3. Análisis del nanocompósitos de quitosano con nanopartículas de Ag por TEM.**

La caracterización morfológica y estructural del nanocompósitos de Quitosano/Np de Ag se realizó mediante TEM.

En la Figura 82 se presentan las fibras de quitosano (QF) y las nanofibras electrohiladas con diferente concentración de nitrato de plata (QFAG0.3 y QFAG1.5). En las imágenes se observa la presencia de Np de forma esférica distribuidas de manera aleatoria en toda la fibra. Se observa que

la concentración de partículas incrementa debido a la concentración de precursor.

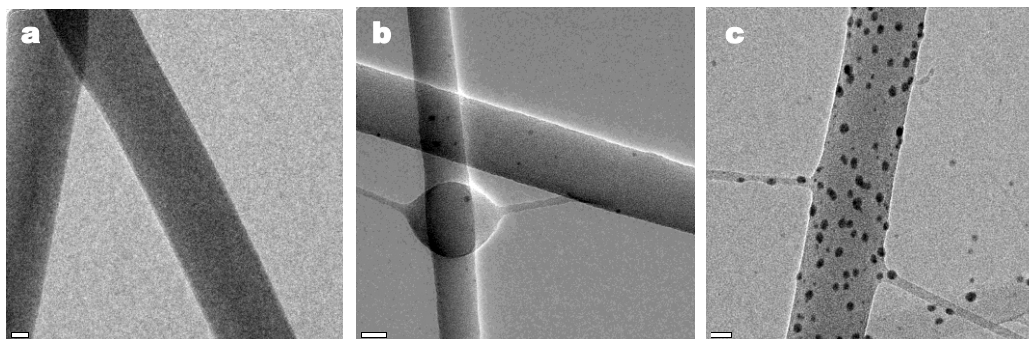


Figura 82. Imágenes de TEM de las Nanofibras de a) quitosano, y de las nanofibras de quitosano con Np de Ag b) QFAg0.3 y c) QFAg1.5.

La Figura 83 muestra los histogramas del tamaño de partícula de Ag en las nanofibras a baja y alta concentración. Las Np presentaron un tamaño máximo entre los 10 y 20 nm para baja concentración y entre 5 y 10 nm para alta concentración. Estos resultados sugieren que la precipitación in-situ de las Np es muy rápida resultando en Np muy pequeñas con un limitando crecimiento incluso a altas concentraciones de precursor donde las Np crecerían normalmente<sup>36, 79</sup>.

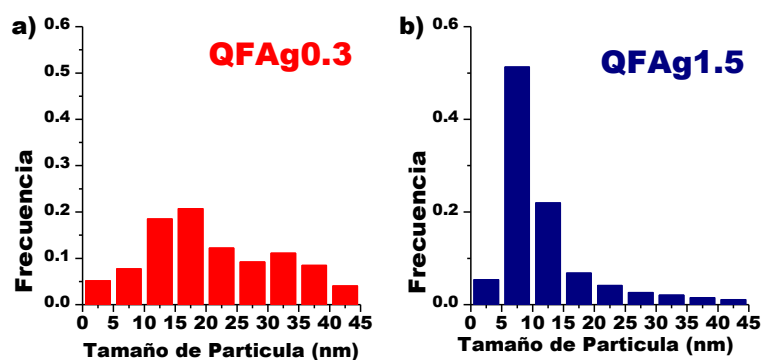


Figura 83. Histogramas de tamaño de partícula de las Np presentes en las Nanofibras de quitosano para las muestras a) QFAg0.3 y b) QFAg1.5.

En la Figura 84a se presenta una imagen de alta resolución de TEM de las Np y se muestra la distancia interplanar de 0.238 nm la cual

corresponde al plano (111) que corresponde a una estructura cristalina FCC. El patrón de difracción de electrones en la Figura 91 b se corrobora que la estructura cristalina es la FCC en donde el valor teórico reportado es de 0.2354nm para el plano (111) (JCPDS documento no. 87-0720). Además, la forma de círculos concéntricos es representativa de un patrón de difracción de polvos indicador de la presencia de Np orientadas en todas direcciones.

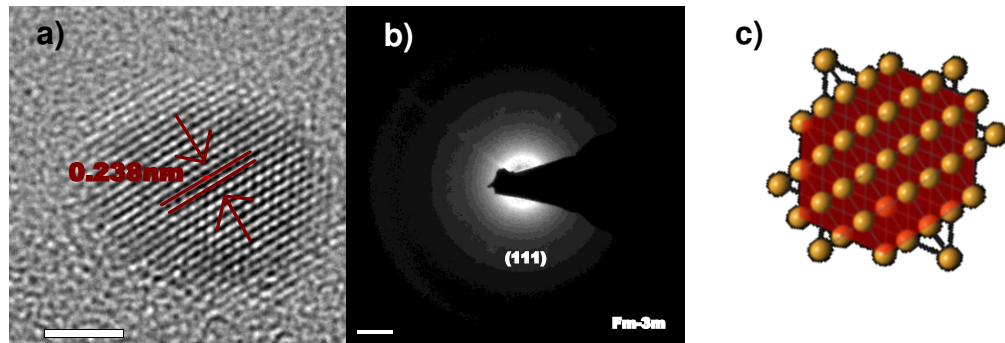


Figura 84.a) Imagen de TEM de alta resolución de las Np de plata, b) Difracción de electrones de área selecta y c) Simulación estructura FCC Fm-3m plano(111).

#### 5.5.4. Propiedades ópticas de las nanofibras de Quitosano/Np de Ag

Las películas de QF y de QF/Np de Ag fueron analizadas mediante espectroscopia de Uv-Vis utilizando una esfera de integración. Los espectros se muestran en la Figura 85 se observó que el quitosano no presenta absorción en la región visible del espectro, sin embargo para la película de nanocompuestos se identificó la presencia de una banda de absorción alrededor de los 453nm atribuida a la resonancia de plasmón de superficie. Se observó que con el incremento en la concentración se incrementa la intensidad de la absorción además de un desplazamiento en la absorción hacia la región visible (468 nm) posiblemente debido al incremento en el tamaño de las partículas.

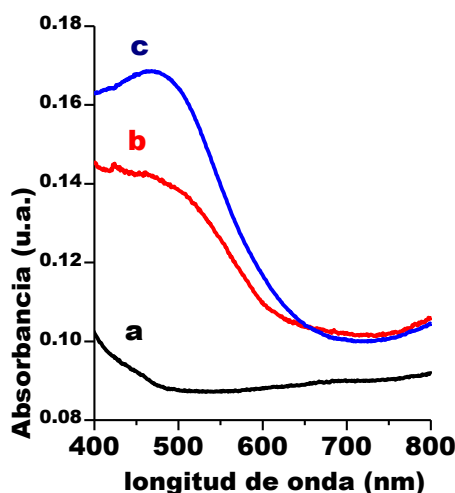


Figura 85. Espectros de absorción de Uv-Vis a) nanofibras de quitosano y las nanofibras de quitosano con Np de Ag, b) QF<sub>Ag</sub>0.3 y c) QF<sub>Ag</sub>1.5.

Los cambios estructurales del quitosano se siguieron con la técnica de FTIR y los espectros se muestran en la Figura 86. Para el espectro del quitosano en hojuela (Figura 86a) se presentan las vibraciones características<sup>80</sup> en 1650 cm<sup>-1</sup> la vibración de estiramiento del grupo amida

I  $\text{-NH}_2$  y a  $1560\text{ cm}^{-1}$  del grupo amida II; a  $1150\text{ cm}^{-1}$  se presenta el estiramiento de la unión glucosídica del quitosano y a  $895\text{ cm}^{-1}$  la flexión; en  $3400\text{ cm}^{-1}$  se presentan traslapadas las bandas de estiramiento de los grupos O-H y N-H; una vibración débil del doblamiento del O-H a  $1254\text{ cm}^{-1}$ , y a  $1070\text{ cm}^{-1}$  la banda de flexión del C-OH. Por último a  $1030\text{ cm}^{-1}$  la banda que corresponde al estiramiento del C-O-C. Las bandas a  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H.

Los espectros de las QF y de QF con Np de Ag se presentan en la Figura 86 b y c. Para ambos espectros se presentan las bandas de estiramiento del grupo amida I  $\text{-NH}_2$  y del grupo amida II en  $1650\text{ cm}^{-1}$  y a  $1560\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. A  $3400\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas intensas de estiramiento de los grupos O-H y N-H. Ambas muestras tienen características de depolimerización dado que se modifica la forma del espectro, la banda que corresponde a la vibración de la unión glucosídica del quitosano en  $895\text{ cm}^{-1}$  se reduce y además, aparecen las bandas de estiramiento C=O a  $1630\text{ cm}^{-1}$  y del C-O a  $1200\text{ cm}^{-1}$  atribuibles al grupo ácido carboxílico, y se incrementa la intensidad de la banda a  $1070\text{ cm}^{-1}$  de flexión del C-OH. El espectro de QF presentó una banda a  $1530\text{ cm}^{-1}$  en la Figura 86b y c debido a la presencia de él ion amonio  $\text{-NH}_3$  del quitosano en medio ácido y el espectro c de la Figura 86 presentó una banda a  $1380\text{ cm}^{-1}$  característica de el  $\text{-NO}_3$  presente en forma residual Figura 86c.

Lo anterior muestra que la disolución del quitosano en medio ácido y la precipitación in-situ, provocan una depolimerización del quitosano principalmente en la unión glucosídica.

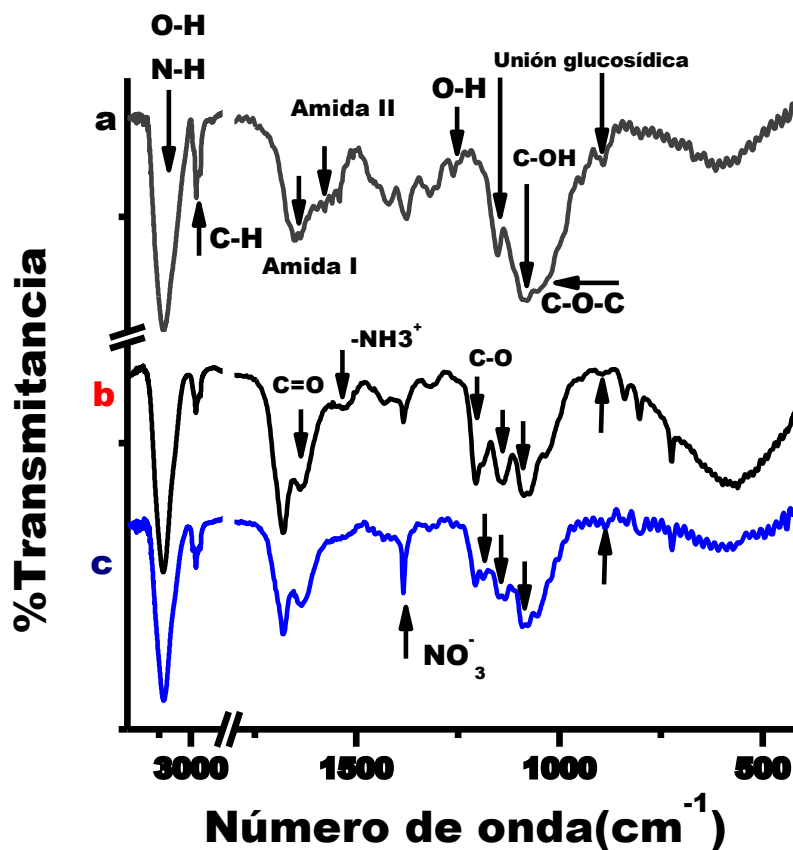


Figura 86. Espectros de FTIR del a) quitosano b) nanofibras de quitosano y c) nanofibras de quitosano con Np de Ag

Se realizó un análisis mediante la técnica de XPS la Figura 87 muestra los espectros de baja resolución del quitosano en hojuelas, de las fibras de quitosano y las fibras de quitosano con Np de Ag. Se observan los picos de fotoemisión característicos del quitosano presente en todas las muestras siendo C1s, O1s y N1s localizados en 285eV, 432 eV y 400eV respectivamente. Adicionalmente la presencia de el pico de fotoemisión a 687 eV atribuibles a la presencia del Flúor F1s residual del ácido trifluoroacético empleado como solvente. Se observó además el pico de fotoemisión de la plata  $Ag3d_{3/2}$  y  $Ag3d_{5/2}$  en 368 eV y 374 eV respectivamente en el espectro de XPS de las fibras de quitosano con Np de Ag.

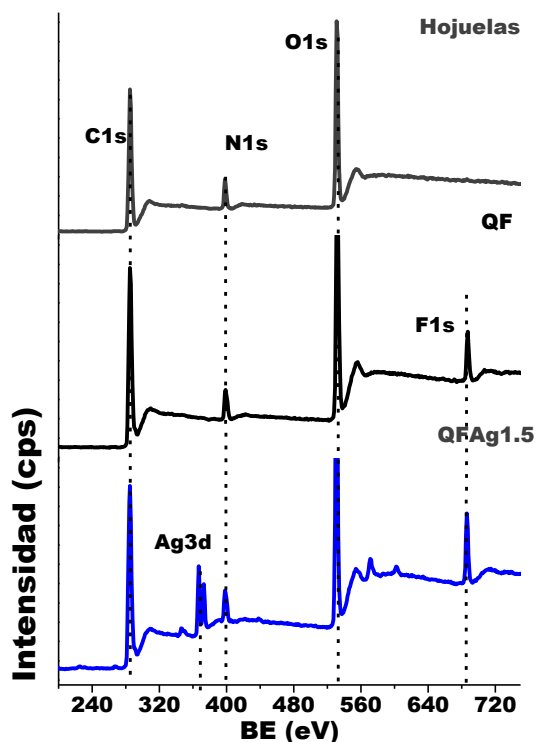


Figura 87. Espectros de XPS de barrido de baja resolución del quitosano, nanofibras de quitosano y nanofibras de quitosano con Np de plata (QF-Ag1.5).

La Figura 88 muestra los espectros de XPS de alta resolución del C1s de quitosano, nanofibras de quitosano y las nanofibras de quitosano con Np de Ag. El espectro correspondiente al quitosano fue deconvolucionado en tres componentes y los picos de fotoemisión están centrados a 285eV, 286.5eV y 287.7eV, correspondientes a las especies C-C/C-H, C-O y NHC=O respectivamente<sup>41</sup>.

Sin embargo, para las fibras de quitosano del espectro de alta resolución de C1s se deconvolucionó en cuatro componentes, donde 3 picos de fotoemisión coinciden con aquellos del quitosano en hoja en 285eV, 286.5eV y 287.7eV correspondientes a los enlaces C-C/C-H, C-O y NHC=O respectivamente<sup>41</sup>. Sin embargo, se deconvolucionó un pico de fotoemisión a 289.15eV atribuible a el grupo carboxílico COOH. Se observó además un incremento en la intensidad del pico de fotoemisión C-O de alrededor de un 20% y la subsecuente disminución en los enlaces C-

C. Esta diferencia puede atribuirse al rompimiento de los enlaces C-C en la estructura del quitosano para la formación de los enlaces COH y COOH.

El espectro de C1s de las QF con Np de Ag (Figura 88c) se deconvolucionó en cuatro componentes muy similar al obtenido en las fibras de quitosano. Se observó además un incremento en la intensidad del pico de fotoemisión C-O de alrededor de un 25%, es 5% mayor al resultado para las fibras de quitosano, con la subsecuente disminución en los enlaces C-C. Esta diferencia puede atribuirse al rompimiento de los enlaces C-C en la estructura del quitosano para la formación de los enlaces COH y COOH.

Estos resultados son consistentes con lo observado por el análisis de las muestras en FTIR donde la disolución del quitosano en medio ácido y el proceso de electrohilado del polímero en ácido trifluoroacético lleva a la depolimerización, incrementado cuando se incorpora el precursor de las Np de Ag.



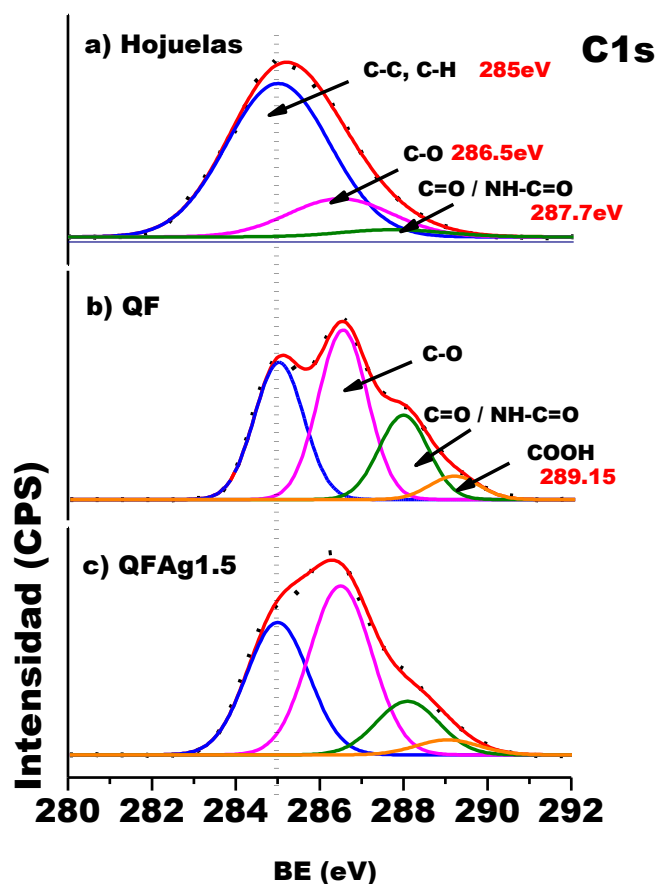


Figura 88. Espectros de alta resolución de XPS del C1s del a) Hojuelas de quitosano b) Nanofibras de quitosano (QF) c) Nanofibras de quitosano con Np de Ag (QFAg1.5).

La Figura 89 muestra los espectros de XPS de alta resolución del O1s de las hojuelas de quitosano, QF, y QFAg1.5. La deconvolución del oxígeno O1s del espectro del quitosano muestra la presencia de dos picos de fotoemisión en 531.6 eV y 532.8 eV correspondientes a las especies de C-O-C y C-Mientras que la deconvolución para los espectros de QF y QFAg1.5 se ajustó a tres picos de fotoemisión, a 531.6 eV y 532.8 eV correspondientes a las especies de C-O-C y C-O y adicionalmente se presentó un pico fotoemisión de 534eV correspondiente al COOH. Estos resultados corroboran el proceso de depolimerización del quitosano por efecto de la disolución y precipitación in-situ de las Np de plata durante el proceso de electrohilado.

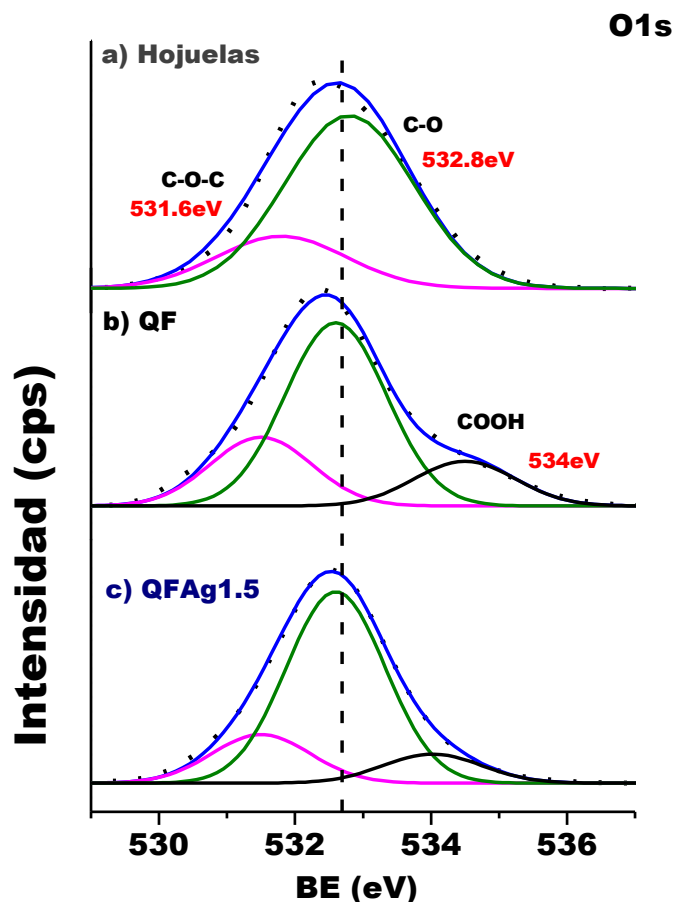


Figura 89. Espectros de alta resolución de XPS del O1s del a) quitosano (hojuelas), b) nanofibras de quitosano (QF), c) nanofibras de quitosano con Np de Ag (QFAg1.5).

La Figura 90 muestra los espectros de XPS de alta resolución del N1s de hojuelas de quitosano, QF y QFAg1.5. La deconvolución de el nitrógeno N1s para el espectro que corresponde a las hojuelas de quitosano muestra la presencia de C-NH<sub>2</sub> en 399.5eV y el NHC=O en 400.6 eV.

El espectro correspondiente a las QF (Figura 90b) se deconvolucionó en el componente C-NH<sub>2</sub> en 399.5eV, el componente NHC=O en 400.6 eV y adicionalmente el pico de fotoemisión de 401.8eV correspondiente al NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, éste debido posiblemente a la formación de la sal del ácido trifluoroacético con el quitosano. El espectro del QFAg1.5 (Figura 90c)

presenta cuatro picos de fotoemisión en 399.5eV, 400.6 eV y 401.8eV que fueron identificados en las muestra de QF para las especies C-NH<sub>2</sub>, NHC=O y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de la sal del ácido trifluoroacético. El cuarto pico de fotoemisión se observó a 402.6 eV atribuido a un residuo de NO<sub>3</sub> por el precursor de nitrato de plata.

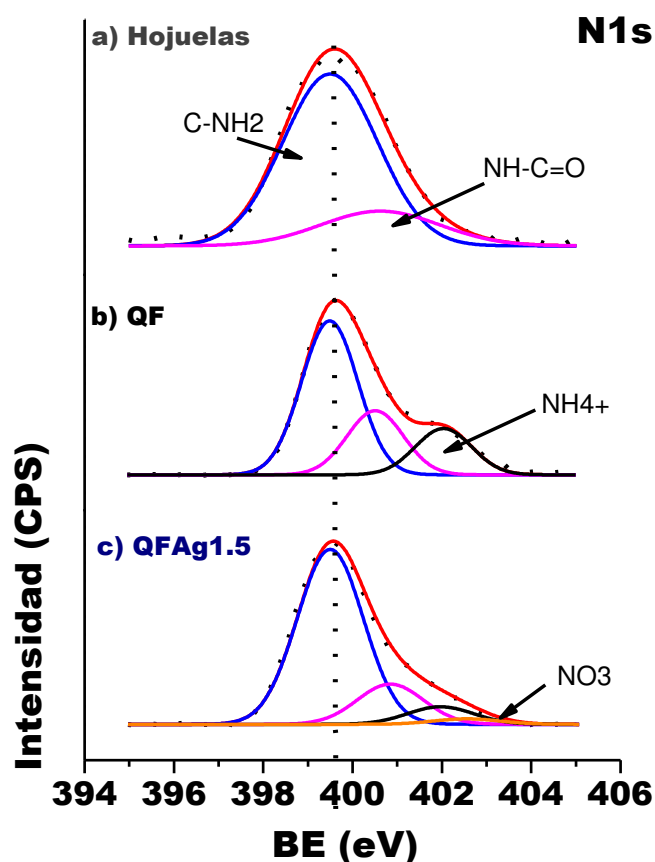


Figura 90. Espectros de alta resolución de XPS de N1s del a) quitosano (hojuelas), b) nanofibras de quitosano (QF) y c) nanofibras de quitosano con Np de Ag (QFAg1.5).

Por último en la Figura 91 se muestra el análisis de alta resolución de XPS de la plata (Ag3d) para las muestra de QF con Np de Ag a alta y baja concentración de precursor. Los espectros deconvolucionados muestran la presencia de dos picos de fotoemisión a 367.8eV y 373.8eV para ambas

concentraciones y corresponden a la plata  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  y  $\text{Ag } 3d_{3/2}$  respectivamente. Los valores presentan un corrimiento de 0.2 eV con respecto al valor reportado de la plata en estado de Bulk debido posiblemente a que las partículas se encuentran en tamaño nanométrico<sup>36</sup>. Se observó además dos señales de baja intensidad en 369.4 eV y 374.7 eV asignadas a la plata iónica.

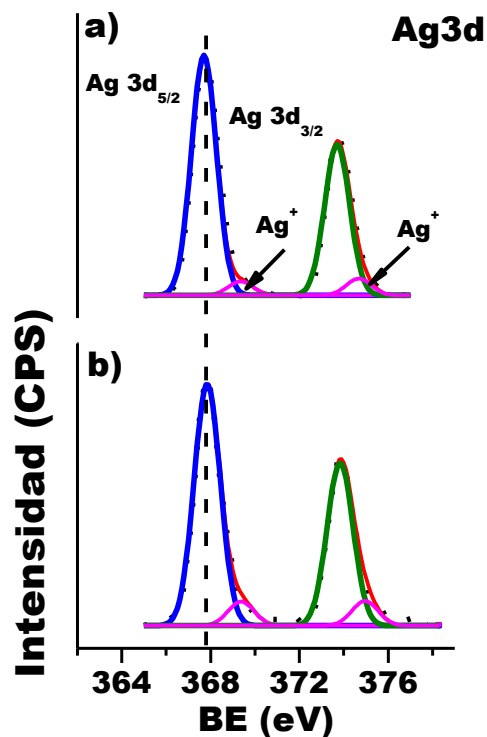


Figura 91. Espectros de alta resolución de XPS de la plata  $\text{Ag3d}$  de las nanofibras de quitosano con Np de Ag a) baja concentración QFAg0.3 y b) alta concentración QFAg1.5.

### 5.5.5. Mecanismo

El proceso de síntesis in-situ de las Np de Ag en el quitosano se dio durante el proceso de electrohilado migrando a la superficie al iniciar la formación del cono de Taylor por efecto de la carga del campo eléctrico<sup>81</sup>

seguido de la reacción por oxidación del quitosano y reducción del precursor metálico formando las Np de Ag las cuales se depositan en la superficie de la fibra principalmente (Figura 92). Algunos trabajos anteriormente reportados como el de Murugadoss y colaboradores <sup>82</sup> utilizan una solución de quitosano en ácido acético con  $\text{AgNO}_3$  y con la adición de una solución  $\text{NaOH}$  logran precipitar el quitosano por el cambio en pH y genera al mismo tiempo Np de plata. Thomas y colaboradores <sup>83</sup> reportaron por su parte la formación rápida e in-situ de Np de plata en una solución de ácido acético quitosano y  $\text{AgNO}_3$  preparadas ahora mediante un método fotoquímico sin cambiar el pH de la solución. Dada la rápida reacción de reducción del precursor de plata aunado a la rápida velocidad de electrohilado se tiene un control muy eficiente del tamaño de las Np de plata incluso a altas concentraciones de precursor metálico.

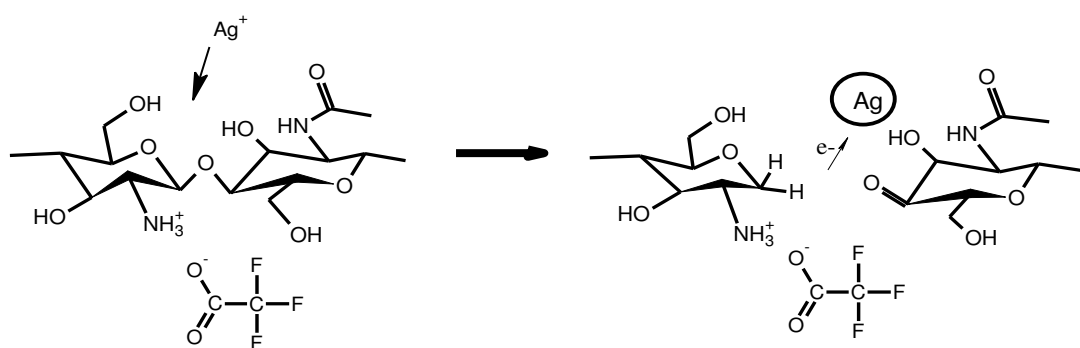


Figura 92. Mecanismo de reducción de la plata iónica y oxidación del quitosano.

## 6. Conclusiones

Se obtuvieron exitosamente bionanocompuestos de carragenina  $\kappa$  con Np metálicas de plata y oro donde sus propiedades ópticas son muy similares a las de las Np metálicas obteniéndose biomateriales que presentan absorción en la región visible del espectro.

La estabilidad de las Np se ve fuertemente afectada por el medio debido a las cargas electrostáticas y a la carga superficial de las Np, encontrándose Np de oro y plata de forma esférica y un tamaño medio de 10 nm. La morfología de las Np de oro se vio fuertemente afectada por el valor de pH presentándose partículas con crecimiento en forma de serpiente.

La estabilidad de las Np es fuertemente influenciado por las condiciones del pH del medio debido a la naturaleza electrolítica de la carragenina  $\kappa$ . Las Np de Ag fueron altamente estables en condiciones alcalinas y por un largo período de tiempo. Las Np de Au mostraron una mejor estabilidad durante un periodo prolongado de tiempo en condiciones ácidas.

Se logro la obtención de bionanocompuestos de carragenina  $\kappa$  con Np de ZnO, ZnS y CdS, en dispersiones coloidales y en películas de Bionanocompuestos de ZnO y ZnS, presentando propiedades ópticas similares a las de las Np de semiconductores dando emisión en la región visible del espectro.

La estructura cristalina de las Np es influenciada por el biopolímero, El Bionanocompuestos con Np de ZnO presenta una estructura FCC característico de las Np, por el contrario el ZnO en el sistema libre de estabilizador presentó una estructura hexagonal..

En la formación de películas con el biopolímero y las Np se da una mejor distribución de las Np semiconductoras de ZnS dado la baja presencia de aglomerados contrario a las películas con ZnO con alta cantidad de aglomerados y para el caso del CdS donde se presentó un polvo después de la evaporación del solvente, lo anterior probablemente debido a una mayor afinidad entre el biopolímero y las Np de ZnS como se vio en los termogramas elaborados a los bionanocompuestos donde incluso se presento una mayor estabilidad de éste para el de ZnS.

Se logra la elaboración de Bionanocompuestos de quitosano con Np de Ag de entre 20 y 30nm mediante el proceso de electrohilado obteniéndose nanofibras con diámetros que oscilan entre 50 y 350 nm sin el empleo de agentes de reducción adicionales siendo el biopolímero el agente reductor y estabilizador de las Np.

Adicionalmente el proceso de electrohilado es sensible al tipo de solvente empleado tanto para disolver al biopolímero como al precursor metálico siendo mayormente afectado el proceso por el agua dado que no forma fibras bajo la presencia de ésta incluso en forma de trazas, para el caso del DMSO modifica la calidad de la nanofibra debiendo mantenerse al mínimo la adición de éste solvente en todos los caso el TFA fue el único solvente capaz de producir nanofibras.

## 7. Referencias Bibliográficas

1. Le Guével, X.; Wang, F. Y.; Stranik, O.; Nooney, R.; Gubala, V.; McDonagh, C.; MacCraith, B. D., Synthesis, Stabilization, and Functionalization of Silver Nanoplates for Biosensor Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, *113* (37), 16380-16386.
2. Shukla, M. K.; Singh, R. P.; Reddy, C. R. K.; Jha, B., Synthesis and characterization of agar-based silver nanoparticles and nanocomposite film with antibacterial applications. *Bioresource Technology* 2012, *107* (0), 295-300.
3. Cao, G., Nanostructures y Nanomaterials. *Imperial Collage Press* 2004, 51-223.
4. Köhler, M.; Fritzsche, W., *Nanotechnology*. Wiley: 2008.
5. Nolan, J. P.; Duggan, E.; Liu, E.; Condello, D.; Dave, I.; Stoner, S. A., Single cell analysis using surface enhanced Raman scattering (SERS) tags. *Methods* 2012, *57* (3), 272-279.
6. Kittel, C.; Peris, J. A.; De La Rubia Pacheco, J., *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté: 1995.
7. Kent, J. A., *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. Springer: 2007.
8. Zamiri, R.; Zakaria, A.; Ahangar, H. A.; Darroudi, M.; Zak, A. K.; Drummen, G. P. C., Aqueous starch as a stabilizer in zinc oxide nanoparticle synthesis via laser ablation. *Journal of Alloys and Compounds* 2012, *516* (0), 41-48.
9. Sreeja, R.; John, J.; Aneesh, P. M.; Jayaraj, M. K., Linear and nonlinear optical properties of luminescent ZnO nanoparticles embedded in PMMA matrix. *Optics Communications* 2010, *283* (14), 2908-2913.
10. Mehta, S. K.; Kumar, S., Photoactivation and perturbation of photoluminescent properties of aqueous ZnS nanoparticles: Probing the surfactant-semiconductor interfaces. *Materials Chemistry and Physics* 2011, *131* (1-2), 94-101.
11. Mu, J.; Gu, D.; Xu, Z., Synthesis and stabilization of ZnS nanoparticles embedded in silica nanospheres. *Applied Physics A* 2005, *80* (7), 1425-1429.
12. Sarkar, S.; Guibal, E.; Quignard, F.; SenGupta, A., Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *Journal of Nanoparticle Research* 2012, *14* (2), 1-24.
13. Satyanarayana, K. G.; Arizaga, G. G. C.; Wypych, F., Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in Polymer Science* 2009, *34* (9), 982-1021.
14. Ma, X.; Chang, P. R.; Yang, J.; Yu, J., Preparation and properties of glycerol plasticized-pea starch/zinc oxide-starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers* 2009, *75* (3), 472-478.
15. Dumitriu, S., Polysaccharides: Structural Diversity And Functional Versatility (2nd Edition) ed.; Marcel Dekker, Inc: 2004; pp 210-214.
16. Jones, F.; Cölfen, H.; Antonietti, M., Iron oxyhydroxide colloids stabilized with polysaccharides. *Colloid & Polymer Science* 2000, *278* (6), 491-501.
17. Jones, F.; Cölfen, H.; Antonietti, M., Interaction of  $\kappa$ -Carrageenan with Nickel, Cobalt, and Iron Hydroxides. *Biomacromolecules* 2000, *1* (4), 556-563.
18. Darder, M.; López-Blanco, M.; Aranda, P.; Leroux, F.; Ruiz-Hitzky, E., Bio-Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides. *Chemistry of Materials* 2005, *17* (8), 1969-1977.



19. Mathew, M. E.; Mohan, J. C.; Manzoor, K.; Nair, S. V.; Tamura, H.; Jayakumar, R., Folate conjugated carboxymethyl chitosan–manganese doped zinc sulphide nanoparticles for targeted drug delivery and imaging of cancer cells. *Carbohydrate Polymers* 2010, **80** (2), 442-448.
20. Zhang, J.; Hodge, W.; Hutnick, C.; Wang, X., Noninvasive diagnostic devices for diabetes through measuring tear glucose. *Journal of Diabetes Science and Technology* 2011, **5** (1), 166.
21. Park, H.-M.; Liang, X.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T., Effect of Compatibilizer on Nanostructure of the Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites. *Macromolecules* 2004, **37** (24), 9076-9082.
22. Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V., *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley: 2006.
23. Segala, K.; Dutra, R. L.; Franco, C. V.; Pereirab, A. S.; Trindadeb, T., In Situ and Ex Situ Preparations of ZnO/Poly-{trans-[RuCl. *J. Braz. Chem. Soc* 2010, **21** (10), 1986-1991.
24. Raula, J.; Shan, J.; Nuopponen, M.; Niskanen, A.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I.; Tenhu, H., Synthesis of Gold Nanoparticles Grafted with a Thermoresponsive Polymer by Surface-Induced Reversible-Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization. *Langmuir* 2003, **19** (8), 3499-3504.
25. Yang, J.; Yu, J.; Fan, J.; Sun, D.; Tang, W.; Yang, X., Biotemplated preparation of CdS nanoparticles/bacterial cellulose hybrid nanofibers for photocatalysis application. *Journal of Hazardous Materials* 2011, **189** (1–2), 377-383.
26. Kemp, M. M.; Kumar, A.; Mousa, S.; Park, T.-J.; Ajayan, P.; Kubotera, N.; Mousa, S. A.; Linhardt, R. J., Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Stabilized with Glycosaminoglycans Having Distinctive Biological Activities. *Biomacromolecules* 2009, **10** (3), 589-595.
27. Trandafilović, L. V.; Božanić, D. K.; Dimitrijević-Branković, S.; Luyt, A. S.; Djoković, V., Fabrication and antibacterial properties of ZnO–alginate nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* 2012, **88** (1), 263-269.
28. Luna-Martínez, J. F.; Hernández-Uresti, D. B.; Reyes-Melo, M. E.; Guerrero-Salazar, C. A.; González-González, V. A.; Sepúlveda-Guzmán, S., Synthesis and optical characterization of ZnS–sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 2011, **84** (1), 566-570.
29. Qi, H.; Chang, C.; Zhang, L., Properties and applications of biodegradable transparent and photoluminescent cellulose films prepared via a green process. *Green Chemistry* 2009, **11** (2), 177-184.
30. Ravindra, S.; Murali Mohan, Y.; Narayana Reddy, N.; Mohana Raju, K., Fabrication of antibacterial cotton fibres loaded with silver nanoparticles via “Green Approach”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010, **367** (1–3), 31-40.
31. Van Vlierberghe, S.; Dubruel, P.; Schacht, E., Biopolymer-Based Hydrogels As Scaffolds for Tissue Engineering Applications: A Review. *Biomacromolecules* 2011, **12** (5), 1387-1408.
32. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C., Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* 2010, **28** (3), 325-347.
33. Ohkawa, K.; Minato, K.-I.; Kumagai, G.; Hayashi, S.; Yamamoto, H., Chitosan Nanofiber. *Biomacromolecules* 2006, **7** (11), 3291-3294.
34. Homayoni, H.; Ravandi, S. A. H.; Valizadeh, M., Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate Polymers* 2009, **77** (3), 656-661.

35. An, J.; Zhang, H.; Zhang, J.; Zhao, Y.; Yuan, X., Preparation and antibacterial activity of electrospun chitosan/poly(ethylene oxide) membranes containing silver nanoparticles. *Colloid & Polymer Science* 2009, **287** (12), 1425-1434.
36. Penchev, H.; Paneva, D.; Manolova, N.; Rashkov, I., Hybrid nanofibrous yarns based on N-carboxyethylchitosan and silver nanoparticles with antibacterial activity prepared by self-bundling electrospinning. *Carbohydrate Research* 2010, **345** (16), 2374-2380.
37. Zhao, Y.; Zhou, Y.; Wu, X.; Wang, L.; Xu, L.; Wei, S., A facile method for electrospinning of Ag nanoparticles/poly (vinyl alcohol)/carboxymethyl-chitosan nanofibers. *Applied Surface Science* 2012, **258** (22), 8867-8873.
38. Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; Plessen, G. v.; Feldmann, J., Plasmon resonances in large noble-metal clusters. *New Journal of Physics* 2002, **4** (1), 93.
39. Badawy, A. M. E.; Luxton, T. P.; Silva, R. G.; Scheckel, K. G.; Suidan, M. T.; Tolaymat, T. M., Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions. *Environmental Science & Technology* 2010, **44** (4), 1260-1266.
40. Philip, D.; Unni, C., Extracellular biosynthesis of gold and silver nanoparticles using Krishna tulsi (*Ocimum sanctum*) leaf. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2011, **43** (7), 1318-1322.
41. Lim, S.-F.; Zheng, Y.-M.; Zou, S.-W.; Chen, J. P., Uptake of arsenate by an alginate-encapsulated magnetic sorbent: Process performance and characterization of adsorption chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, **333** (1), 33-39.
42. Shang, W.; Huang, J.; Luo, H.; Chang, P.; Feng, J.; Xie, G., Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil. *Cellulose*, 1-12.
43. Briggs, D.; Brewis, D. M.; Konieczko, M. B., X-ray photoelectron spectroscopy studies of polymer surfaces. *Journal of Materials Science* 1979, **14** (6), 1344-1348.
44. Veleshko, A.; Rumyantseva, E.; Veleshko, I.; Teterin, A.; Maslakov, K.; Teterin, Y.; Kulyukhin, S.; Vikhoreva, G., X-ray photoelectron study of complexation between uranyl group and chitosan. *Radiochemistry* 2008, **50** (5), 523-529.
45. Kim, Y.; Choi, Y.; Kim, H. K.; Lee, J. S., New sulfonic acid moiety grafted on montmorillonite as filler of organic-inorganic composite membrane for non-humidified proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2010, **195** (15), 4653-4659.
46. Schmid, G.; Corain, B., Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2003, **2003** (17), 3081-3098.
47. Quintanilla, A.; Butselaar-Orthlieb, V. C. L.; Kwakernaak, C.; Sloof, W. G.; Kreutzer, M. T.; Kapteijn, F., Weakly bound capping agents on gold nanoparticles in catalysis: Surface poison? *Journal of Catalysis* 2010, **271** (1), 104-114.
48. (a) Phukon, P.; Saikia, J. P.; Konwar, B. K., Enhancing the stability of colloidal silver nanoparticles using polyhydroxyalkanoates (PHA) from *Bacillus circulans* (MTCC 8167) isolated from crude oil contaminated soil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2011, **86** (2), 314-318; (b) Song, K. C.; Lee, S. M.; Park, T. S.; Lee, B. S., Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2009, **26** (1), 153-155.
49. Uekawa, N.; Matsumoto, T.; Kojima, T.; Shiba, F.; Kakegawa, K., Synthesis of stable sol of ZnS nanoparticles by heating the mixture of ZnS precipitate and ethylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010, **361** (1-3), 132-137.

50. Li, X.; Chen, S.; Hu, W.; Shi, S.; Shen, W.; Zhang, X.; Wang, H., In situ synthesis of CdS nanoparticles on bacterial cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers* 2009, **76** (4), 509-512.
51. Xie, J.; Li, Y.; Zhao, W.; Bian, L.; Wei, Y., Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies. *Powder Technology* 2011, **207** (1–3), 140-144.
52. Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morko, H., A comprehensive review of ZnO materials and devices. 2005.
53. Zhang, D. H.; Wang, Q. P.; Xue, Z. Y., Photoluminescence of ZnO films excited with light of different wavelength. *Applied Surface Science* 2003, **207** (1–4), 20-25.
54. Kavita, B.; Shailaja, M., Luminescence behaviour of chemically grown ZnO quantum dots. *Semiconductor Science and Technology* 1998, **13** (10), 1154.
55. Sharma, S.; Vyas, R.; Shrivastava, S.; Vijay, Y. K., Effect of swift heavy ion irradiation on photoluminescence properties of ZnO/PMMA nanocomposite films. *Physica B: Condensed Matter* 2011, **406** (17), 3230-3233.
56. Borah, J. P.; Barman, J.; Sarma, K., Structural and optical properties of ZnS nanoparticles. *Chalcogenide Letters* 2008, **5** (9), 201-208.
57. Zhai, T.; Gu, Z.; Fu, H.; Ma, Y.; Yao, J., Synthesis of Single-Crystal ZnS Nanoarwls via Two-Step Pressure-Controlled Vapor-Phase Deposition and Their Optical Properties. *Crystal Growth & Design* 2007, **7** (8), 1388-1392.
58. Fang, X.; Zhai, T.; Gautam, U. K.; Li, L.; Wu, L.; Bando, Y.; Golberg, D., ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *Progress in Materials Science* 2011, **56** (2), 175-287.
59. Bai, S.; Hu, J.; Li, D.; Luo, R.; Chen, A.; Liu, C. C., Quantum-sized ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and sensing properties for NO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry* 2011, **21** (33), 12288-12294.
60. (a) Mishra, M. M.; Yadav, M.; Sand, A.; Tripathy, J.; Behari, K., Water soluble graft copolymer ( $\kappa$ -carrageenan-g-N-vinyl formamide): Preparation, characterization and application. *Carbohydrate Polymers* 2010, **80** (1), 235-241; (b) Mishra, D. K.; Tripathy, J.; Behari, K., Synthesis of graft copolymer ( $\kappa$ -carrageenan-g-N,N-dimethylacrylamide) and studies of metal ion uptake, swelling capacity and flocculation properties. *Carbohydrate Polymers* 2008, **71** (4), 524-534.
61. Gómez-Ordóñez, E.; Rupérez, P., FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocolloids* 2011, **25** (6), 1514-1520.
62. Gottardi, G.; Pandiyan, R.; Micheli, V.; Pepponi, G.; Gennaro, S.; Bartali, R.; Laidani, N., Effect of Nd<sup>3+</sup> incorporation on the microstructure and chemical structure of RF sputtered ZnO thin films. *Materials Science and Engineering: B* 2013, **178** (9), 609-616.
63. Chen, G.; Zhai, S.; Zhai, Y.; Zhang, K.; Yue, Q.; Wang, L.; Zhao, J.; Wang, H.; Liu, J.; Jia, J., Preparation of sulfonic-functionalized graphene oxide as ion-exchange material and its application into electrochemiluminescence analysis. *Biosensors and Bioelectronics* 2011, **26** (7), 3136-3141.
64. Ullah, M. H.; Kim, I.; Ha, C.-S., pH selective synthesis of ZnS nanocrystals and their growth and photoluminescence. *Materials Letters* 2007, **61** (21), 4267-4271.
65. Muruganandham, M.; Amutha, R.; Repo, E.; Sillanpää, M.; Kusumoto, Y.; Abdulla-Al-Mamun, M., Controlled mesoporous self-assembly of ZnS microsphere for photocatalytic

- degradation of Methyl Orange dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2010, 216 (2–3), 133-141.
66. Wahab, R.; Hwang, I. H.; Kim, Y.-S.; Musarrat, J.; Siddiqui, M. A.; Seo, H.-K.; Tripathy, S. K.; Shin, H.-S., Non-hydrolytic synthesis and photo-catalytic studies of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 2011, 175 (0), 450-457.
  67. Thakur, P.; Joshi, S. S.; Patil, K. R., Investigations of CdS and Ag–CdS nanoparticles by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science* 2010, 257 (5), 1390-1394.
  68. Zawadzki, J.; Kaczmarek, H., Thermal treatment of chitosan in various conditions. *Carbohydrate Polymers* 2010, 80 (2), 394-400.
  69. Jiang, Y.-P.; Guo, X.-K.; Tian, X.-F., Synthesis and NMR structural analysis of O-succinyl derivative of low-molecular-weight  $\kappa$ -carrageenan. *Carbohydrate Polymers* 2005, 61 (4), 399-406.
  70. Tranquilan-Aranilla, C.; Nagasawa, N.; Bayquen, A.; Dela Rosa, A., Synthesis and characterization of carboxymethyl derivatives of kappa-carrageenan. *Carbohydrate Polymers* 2012, 87 (2), 1810-1816.
  71. Han, Q.; Qiang, F.; Wang, M.; Zhu, J.; Lu, L.; Wang, X., Morphology-controlled synthesis of ZnS nanostructures via single-source approaches. *Materials Research Bulletin* 2010, 45 (7), 813-817.
  72. Deen, I.; Pang, X.; Zhitomirsky, I., Electrophoretic deposition of composite chitosan–halloysite nanotube–hydroxyapatite films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2012, 410 (0), 38-44.
  73. Toskas, G.; Hund, R.-D.; Laourine, E.; Cherif, C.; Smyrniotopoulos, V.; Roussis, V., Nanofibers based on polysaccharides from the green seaweed *Ulva Rigida*. *Carbohydrate Polymers* 2011, 84 (3), 1093-1102.
  74. Ma, G. P.; Yang, D. Z.; Chen, B.; Ding, S. M.; Song, G. Q.; Nie, J., Preparation and characterization of composite fibers from organic-soluble chitosan and polyvinylpyrrolidone by electrospinning. *Frontiers of Materials Science in China* 2010, 4 (1), 64-69.
  75. Du, J.; Hsieh, Y. L., Cellulose/chitosan hybrid nanofibers from electrospinning of their ester derivatives. *Cellulose* 2009, 16 (2), 247-260.
  76. Dumitriu, S., Polysaccharides: Structural Diversity And Functional Versatility (2nd Edition) ed.; Marcel Dekker, Inc: 2004; pp 105-108.
  77. (a) Ohkawa, K.; Cha, D.; Kim, H.; Nishida, A.; Yamamoto, H., Electrospinning of Chitosan. *Macromolecular Rapid Communications* 2004, 25 (18), 1600-1605; (b) Hasegawa, M.; Isogai, A.; Onabe, F.; Usuda, M., Dissolving states of cellulose and chitosan in trifluoroacetic acid. *Journal of Applied Polymer Science* 1992, 45 (10), 1857-1863.
  78. Sashiwa, H.; Shigemasa, Y.; Roy, R., Dissolution of chitosan in dimethyl sulfoxide by salt formation. *Chemistry Letters* 2000, 29 (6), 596-597.
  79. Polte, J.; Tuae, X.; Wuithschick, M.; Fischer, A.; Thuenemann, A. F.; Rademann, K.; Kraehnert, R.; Emmerling, F., Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. *ACS Nano* 2012, 6 (7), 5791-5802.
  80. Tian, F.; Liu, Y.; Hu, K.; Zhao, B., The depolymerization mechanism of chitosan by hydrogen peroxide. *Journal of Materials Science* 2003, 38 (23), 4709-4712.

81. Baji, A.; Mai, Y.-W.; Wong, S.-C.; Abtahi, M.; Chen, P., Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology* 2010, 70 (5), 703-718.
82. Murugadoss, A.; Chattopadhyay, A., A 'green' chitosan–silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. *Nanotechnology* 2008, 19 (1), 015603.
83. Thomas, V.; Yallapu, M. M.; Sreedhar, B.; Bajpai, S. K., Fabrication, Characterization of Chitosan/Nanosilver Film and Its Potential Antibacterial Application. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 2009, 20 (14), 2129-2144.

## Índice de Figuras

Figura 1. Representación de las bandas de absorción de Uv-Vis que corresponden a la Resonancia del Plasmón de Superficie, a) Efecto del tamaño de las Np. b) Efecto de la forma de las Np. ....	6
Figura 2. Esquema de la teoría de bandas de energía para un aislador, semiconductor y metal. ....	7
Figura 3. Tipos de Banda Prohibida, a) directo b) indirecto. ....	7
Figura 4. Relación Exiton o par electrón-hueco con la Np.....	8
Figura 5. Esquema de las técnicas de obtención de Np; Top-down y Bottom-up.....	9
Figura 6. Estructura química del quitosano. ....	11
Figura 7. Estructura química de la carragenina a) kappa $\kappa$ b) iota $\iota$ c) lambda $\lambda$ .....	12
Figura 8. Esquema de preparación y subsecuente estabilización de Np técnica ex-situ.....	17
Figura 9. Esquema de precipitación y estabilización de Np técnica in-situ. ....	19
Figura 10. Estabilidad de las dispersiones coloidales. ....	20
Figura 11. Ilustración esquemática de la distribución de cargas en la superficie de la partícula cuando se encuentra en un medio electrolítico. .	21
Figura 12. Estabilización electroestática suma de Van der Waals y carga electroestática de la partícula. ....	22
Figura 13. Estabilización estérica a) formación de un enlace entre la molécula polimérica y la superficie de las Np b) interacción débil con polímero absorbido. ....	23
Figura 14. Capa protectora en la superficie de las Np. ....	23
Figura 15. Estabilización electroestérica a) Np con carga negativa, polímero sin carga b) Np libre de carga, polímero con carga eléctrica negativa. ....	24

Figura 16. Esquema del proceso de electrohilado. ....	27
Figura 17. Sistema de electrohilado. ....	38
Figura 18. Procedimiento general de preparación de soluciones de quitosano y electrohilado. ....	39
Figura 19. Equipo de Espectroscopia de Uv-Vis Perkin Elmer serie Lambda 35. ....	41
Figura 20. Equipo de Espectroscopia de Uv-Vis Perkin Elmer serie L 55. ....	42
Figura 21. Equipo Nicolet 6700 FT-IR. ....	42
Figura 22. Equipo Riber con un analizador de energía de electrones Cameca-Mac3. ....	43
Figura 23. a) Equipo SEM NOVANOSEM 200, b) Equipo TEM FEI modelo TITAN G2 80-300. ....	45
Figura 24. Equipo Olympus BX-51. ....	46
Figura 25. Equipo PerkinElmer serie STA6000. ....	47
Figura 26 a) Np de Ag en carragenina $\kappa$ y b) partículas de plata en agua sintetizadas sin estabilizador. ....	48
Figura 27. a) Np de Ag sintetizadas en presencia de carragenina $\kappa$ después de 24 hrs de su preparación, b) Np de Ag después de 24 hrs de su preparación. ....	49
Figura 28. Espectros de Uv-Vis de a) Dispersiones coloidales de Np de Ag, b) Dispersiones coloidales de Np de Ag Dializadas. ....	49
Figura 29. a) Absorción máxima de las dispersiones coloidales no purificadas a 10 y 45 días b) coloides iniciales b) coloides a los 45 días. ....	50
Figura 30. a) Absorción máxima de las dispersiones de Np de Ag dializadas en función del tiempo, b) fotografías de las dispersiones recién preparadas y b) fotografías de las dispersiones después de 45 días. ....	51
Figura 31. TEM de las dispersiones coloidales a diferentes pH a) Con carragenina $\kappa$ b) Sin carragenina $\kappa$ . ....	52

Figura 32. Histogramas de las dispersiones coloidales con carragenina $\kappa$ a) pH 4 b) pH 7 c) pH 11 .....	53
Figura 33. a) Alta resolución de las Np de Ag elaborada con TEM b) simulación del plano (111) de una estructura cúbica centrada en las caras. .....	53
Figura 34. Barrido general de las dispersiones coloidales a los tres medios de precipitación y de la carragenina $\kappa$ pura.....	55
Figura 35. a) Barrido de alta resolución del espectro de XPS de C1s de las dispersiones de Np de Ag y de la carragenina $\kappa$ . ....	56
Figura 36 a) barrido de alta resolución del espectro de XPS de O1s. b) barrido de alta resolución del espectro de XPS de S2p. ....	57
Figura 37. Barrido de alta resolución de XPS del Ag3d de las dispersiones de Np de Ag, a)pH 4 b)pH 7 c)pH 11. ....	58
Figura 38. a) Np de Au en carragenina $\kappa$ , b) Np de Au sintetizadas sin estabilizador.....	59
Figura 39. a) Np de Au en carragenina $\kappa$ 24 hr. después de su preparación y b) Np de Au sin estabilizador 24 hr. después de su preparación. ....	60
Figura 40. Espectros de Uv-Vis de a) Dispersiones coloidales de Np de Au, b) Dispersiones coloidales de Np de Au Dializadas.....	61
Figura 41.a) Absorción máxima de las dispersiones de Np de Au en función del tiempo, b) fotografías de las dispersiones después de preparadas y b) fotografías de las dispersiones después de 45 días.....	61
Figura 42 a) Absorción máxima de las dispersiones de Np de Au dializadas en función del tiempo, b) fotografías de las dispersiones después de preparadas y b) fotografías de las dispersiones después de 45 días. ....	62
Figura 43. Imágenes de TEM de las dispersiones de Np de Au a diferentes pH a) Con carragenina $\kappa$ y b) Sin carragenina $\kappa$ . ....	63
Figura 44. Histogramas de tamaño de partícula de las dispersiones de Np de Au con carragenina $\kappa$ a) pH 4 b) pH 7 y c) pH11.....	64



Figura 45. TEM de las dispersiones de Np de Au a diferentes pH con carragenina $\kappa$ a baja magnificación..	64
Figura 46. a) Alta resolución de las Np de Au elaborada con TEM b) simulación del plano (111) de una estructura cúbica centrada en las caras.	65
Figura 47. Espectros de XPS de baja resolución de las dispersiones de Np de Au a pH 4, 7 y 11 y de la carragenina $\kappa$ .	66
Figura 48. Espectros de XPS de alta resolución para las dispersiones de Np de Au y de la carragenina $\kappa$ .	67
Figura 49. Espectros de XPS de alta resolución de a) O1s y b) S2p para las dispersiones de Np de Au y la carragenina $\kappa$ .	68
Figura 50. Espectros de XPS de alta resolución de las dispersiones de Np de Au a) pH 4, b) pH 7 y c) pH 11.	69
Figura 51. Fotografías digitales de las dispersiones acuosas de Np semiconductoras a) con carragenina $\kappa$ de ZnO, ZnS y CdS Y b) Np semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS en agua.	72
Figura 52. Análisis por TEM de las dispersiones de ZnO sintetizadas en presencia de carragenina K a) vista general, b) imagen de alta resolución c) Difracción de electrones de área selecta.	73
Figura 53. Análisis por TEM de las dispersiones de ZnO sintetizadas sin carragenina K a) vista general, b) imagen de alta resolución c) Difracción de electrones de área selecta.	74
Figura 54. a) TEM de las dispersiones de ZnS b) alta Resolución c) Difracción de electrones.	75
Figura 55. TEM de las dispersiones de ZnS libres de carragenina $\kappa$ a) escala de 0.2mm b) alta resolución c) Difracción de electrones.	76
Figura 56. Imágenes de TEM de las dispersiones de CdS sintetizadas en presencia de carragenina $\kappa$ . a) Vista general de la muestra, b) alta resolución y c) Patrón de Difracción de electrones de área selecta.	77

Figura 57. Imágenes de TEM de las dispersiones de CdS observadas a) bajas magnificaciones y b) alta Resolución c) Patrón de Difracción de electrones de área selecta. ....	78
Figura 58. Histogramas de las dispersiones coloidales de a) ZnO con carragenina $\kappa$ b) ZnS con carragenina $\kappa$ y d) CdS con carragenina $\kappa$ .....	79
Figura 59. Mecanismo de estabilización a) Np Semiconductoras - carragenina $\kappa$ b) Np semiconductoras. ....	80
Figura 60. Espectros de Uv-Vis de las dispersiones de ZnO, ZnS y CdS. a) Con carragenina $\kappa$ b) sin carragenina $\kappa$ .....	81
Figura 61. Espectros de fotoluminiscencia de Bionanocompuestos a) ZnO, ZnS b) CdS. ....	83
Figura 62. a) Espectros de Uv-Vis de ZnO y ZnS en película.....	84
Figura 63. Espectros de fotoluminiscencia de partículas ZnO, ZnS. ....	85
Figura 64. Efecto de elevar la concentración de Np semiconductoras al doble en el Espectros de fotoluminiscencia a) ZnO b) ZnS.....	86
Figura 65. Película de carragenina $\kappa$ con Np de ZnO a alta concentración de precursor a) Microscopia rango de luz visible sin aplicación de filtro b) Microscopia de fluorescencia filtro de absorción < 420nm c) filtro de absorción < 520 nm d) filtro de absorción < 575nm.....	87
Figura 66. Película de carragenina $\kappa$ con Np de ZnS a alta concentración de precursor a) Microscopia rango de luz visible sin aplicación de filtro b) Microscopia de fluorescencia filtro de absorción < 420nm c) filtro de absorción < 520 nm d) filtro de absorción < 575nm.....	88
Figura 67. Análisis termogravimétrico de las películas de carragenina $\kappa$ pura, carragenina $\kappa$ con Np de ZnO, carragenina $\kappa$ con Np de ZnS.....	90
Figura 68. Espectros de FTIR de la carragenina $\kappa$ , a) pura y dializada, b) carragenina $\kappa$ con Np ZnO c) carragenina $\kappa$ con Np ZnS.....	92
Figura 69. Barrido amplio de XPS de la carragenina $\kappa$ , carragenina $\kappa$ con Np ZnO, Np de ZnS y Np de CdS. ....	93
Figura 70. Espectros de alta resolución de XPS del C1s de la carragenina $\kappa$ pura y la carragenina $\kappa$ con Np semiconductoras.....	94

Figura 71. Película de carragenina $\kappa$ pura y con Np semiconductoras , Barrido amplio en el espectro a) O1s b)S2p. ....	96
Figura 72. Película de carragenina $\kappa\kappa$ y con Np semiconductoras, Barrido amplio en el espectro a) Zn2p del ZnO b)Zn2p de ZnS. ....	97
Figura 73. Espectro de alta resolución de XPS de Cd3d de la Película de carragenina $\kappa\kappa$ con Np semiconductoras, .....	97
Figura 74. a) Fotografías de las película de carragenina $\kappa$ pura y con Np de ZnS a tres diferentes concentraciones b) Bajo la lámpara UV. ( $\lambda=365$ nm).. ....	99
Figura 75. a) Espectros de Uv-Vis del ZnS b)Band Gap del ZnS.....	100
Figura 76. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de las películas de ZnS a diferentes concentraciones y para la carragenina pura.....	101
Figura 77. Microscopia de Fluorescencia rango de luz visible y con filtro absorción < 575nm n a) carragenina $\kappa$ b) 9.1mM ZnS c)13.7 mM d)ZnS 18.1 mM ZnS. ....	103
Figura 78. SEM a) carragenina $\kappa$ libre de Np., b) carragenina $\kappa$ con 9.1mM Np ZnS c) carragenina $\kappa$ con 13.7 mM Np ZnS d) carragenina $\kappa$ con 18.1 mM Np ZnS.....	105
Figura 79. SEM de una muestra electrohilada de solución de quitosano en ácido acético al 70% donde se muestra las estructuras de gotas formadas. ....	106
Figura 80. a) Fotografía digital de las nanofibras de quitosano electrohiladas sobre un panel de Aluminio, b) Imagen de SEM en electrones secundarios de las nanofibras de quitosano, c) Histograma de las nanofibras de quitosano. ....	107
Figura 81. Imágenes de SEM en electrones secundarios a) QFDMSO, b)QFAG0.3, c) QFAG1.5. ....	109
Figura 82. Imágenes de TEM de las Nanofibras de a) quitosano, y de las nanofibras de quitosano con Np de Ag b) QFAG0.3 y c) QFAG1.5.....	110
Figura 83. Histogramas de tamaño de partícula de las Np presentes en las Nanofibras de quitosano para las muestras a) QFAG0.3 y b) QFAG1.5. ..	110

Figura 84.a) Imagen de TEM de alta resolución de las Np de plata, b) Difracción de electrones de área selecta y c) Simulación estructura FCC Fm-3m plano(111). .....	111
Figura 85. Espectros de absorción de Uv-Vis a) nanofibras de quitosano y las nanofibras de quitosano con Np de Ag, b)QFAg0.3 y c) QFAg1.5. ....	112
Figura 86. Espectros de FTIR del a) quitosano b) nanofibras de quitosano y c) nanofibras de quitosano con Np de Ag.....	114
Figura 87. Espectros de XPS de barrido de baja resolución del quitosano, nanofibras de quitosano y nanofibras de quitosano con Np de plata (QFAg1.5). .....	115
Figura 88. Espectros de alta resolución de XPS del C1s del a) Hojuelas de quitosano b) Nanofibras de quitosano (QF) c) Nanofibras de quitosano con Np de Ag (QFAg1.5).....	117
Figura 89. Espectros de alta resolución de XPS del O1s del a) quitosano (hojuelas), b) nanofibras de quitosano (QF), c) nanofibras de quitosano con Np de Ag (QFAg1.5). .....	118
Figura 90. Espectros de alta resolución de XPS de N1s del a) quitosano (hojuelas), b) nanofibras de quitosano (QF) y c) nanofibras de quitosano con Np de Ag (QFAg1.5). .....	119
Figura 91. Espectros de alta resolución de XPS de la plata Ag3d de las nanofibras de quitosano con Np de Ag a) baja concentración QFAg0.3 y b) alta concentración QFAg1.5.....	120
Figura 92. Mecanismo de reducción de la plata iónica y oxidación del quitosano.....	121
Figura 93. a) Análisis termogravimétrico de las películas b) DTG carragenina $\kappa$ pura b) DTG carragenina $\kappa$ con Np de ZnO, d) DTG carragenina $\kappa$ con Np de ZnS. ....	139
Figura 94. FTIR de la carragenina $\kappa$ , a) pura y dializada b) carragenina $\kappa$ con Np CdS. ....	140
Figura 95. FTIR de la carragenina $\kappa$ , a) pura y dializada) acetato de zinc dializado c) nitrato de zinc dializado. ....	141



## 8. Índice de tablas

Tabla 1. Experimentos realizados para la precipitación de Np. ....	34
Tabla 2. Experimentos realizados para la precipitación de Np semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS. ....	36
Tabla 3. Experimentos realizados para la elaboración de películas de biopolímero con Np semiconductoras de ZnO, ZnS y CdS. ....	37
Tabla 4. Experimentos realizados para la elaboración de Nanofibras de Quitósano con Np de plata. ....	40
Tabla 5. Valores de energía de Banda prohibida de las dispersiones de semiconductores con y sin Carragenina $\kappa$ . ....	82
Tabla 6. Energía de banda prohibida de las películas de semiconductores con Carragenina $\kappa$ .....	84

## 9. Apéndice

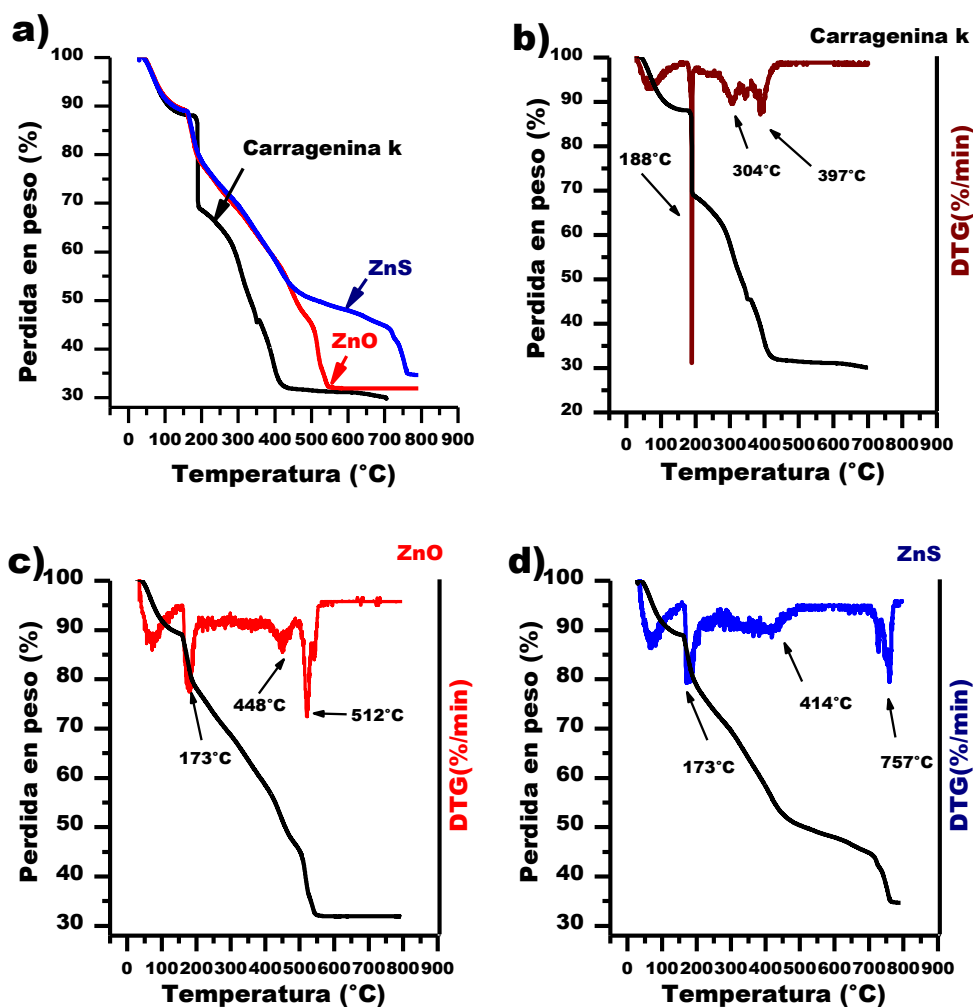


Figura 93. a) Análisis termogravimétrico de las películas b) DTG carragenina  $\kappa$  pura b) DTG carragenina  $\kappa$  con Np de ZnO, d) DTG carragenina  $\kappa$  con Np de ZnS.

Por último se realizó la caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo mostrados en la Figura 94b de la precipitación in-situ de las Np de CdS en la carragenina  $\kappa$  presenta a  $1260\text{ cm}^{-1}$  la vibración de estiramiento del grupo éster sinfónico  $-\text{SO}_3$  traslapada con el doblamiento del OH a  $1254\text{ cm}^{-1}$ ; se presenta la unión glucosídica de la carragenina a  $1150\text{ cm}^{-1}$  de estiramiento y muy débil señal a  $895\text{ cm}^{-1}$  de doblamiento; a  $1070\text{ cm}^{-1}$  la de doblamiento del C-OH a  $1030\text{ cm}^{-1}$

correspondiente a la vibración de estiramiento del C-C,  $928\text{cm}^{-1}$  de la sección anhidro galactosa; la sección C-SO presenta vibración a  $845\text{cm}^{-1}$  por ultimo una señal de baja intensidad a  $805\text{cm}^{-1}$  asignada a trazas de carragenina iota presente en el biopolímero. No se presentaron variaciones en la diferencia de intensidades de las señales que indiquen una modificación en el biopolímero por efecto de la precipitación in-situ de las Np de CdS.

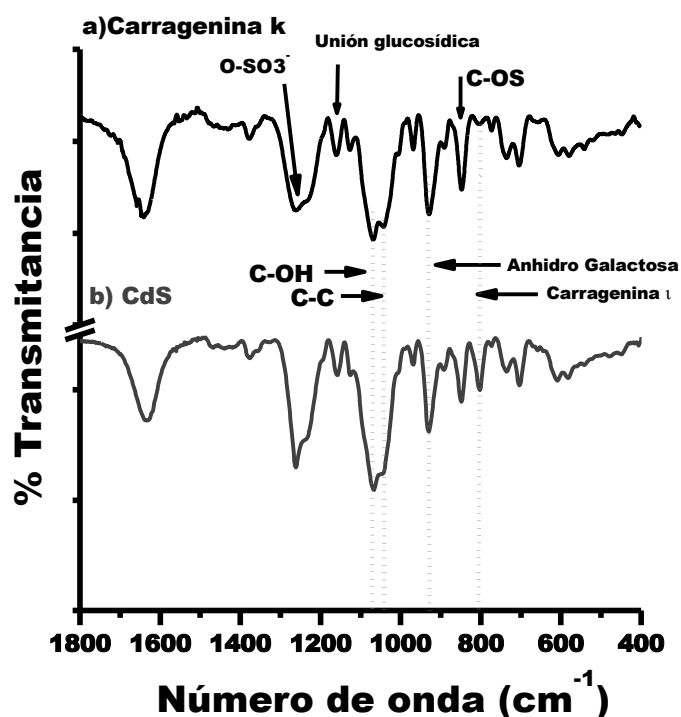


Figura 94. FTIR de la carragenina  $\kappa$ , a) pura y dializada b) carragenina  $\kappa$  con Np CdS.

Como trabajo previo se determino el efecto del precursor de zinc sobre el biopolímero mediante la disolución del biopolímero y carga de los precursores acetato de zinc y nitrato de zinc, seguido de un proceso de purificación por dializado. Los cambios en la estructura se siguieron mediante la relación que guardan entre si las señales anhidro galactosa a  $928\text{cm}^{-1}$  y una señal de baja intensidad a  $805\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la carragenina  $\kappa$  donde se percibe un cambio en su intensidad, siendo inicialmente de 7% dicha relación aumenta a un 26% para ambos precursores, y para la relación de las señales de C-O-C a  $1070\text{cm}^{-1}$  con la anhidro galactosa se determino un aumento del 6% en la señal, originalmente a 37% sube a 44% en ambos precursores, indicativo de una probable



depolymerización y arrastre de material a través de la membrana de dializado provocando un aumento en la señal de carragenina  $\kappa$ . ver **Figura 95**.

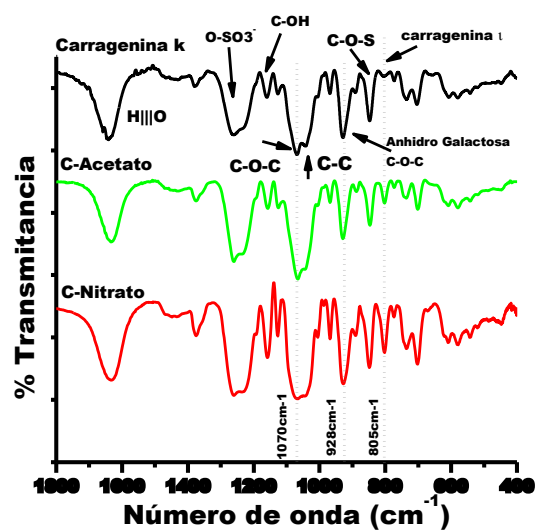


Figura 95. FTIR de la carragenina  $\kappa$ , a) pura y dializada) acetato de zinc dializado c) nitrato de zinc dializado.

## 10. Nomenclatura.

Np	Nanopartículas
Uv-Vis	Espectroscopia Uv-Visible
RPS	Resonancia de Plasmón Superficie
BG	Banda prohibida
top-down	De arriba hacia abajo
bottom-up	De abajo hacia arriba
Nd:YAG	Acrónimo del inglés neodymium-doped yttrium aluminium garnet
PMMA	Polimetilmetacrilato
PNIPAPoli	(N-isopropilo acrilamida)
NF	Nanofibras
ID	Identificación de la muestra
DI	Agua desionizada
kV	Kilovolts
eV	Electronvolts
u.a.	Unidades arbitrarias
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)
BE	Energía de unión.
cps	Cuentas por segundo
DTG	Derivada del análisis termogravimétrico.
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo